

**Accession Nbr :**

1999-289096 [25]

**Sec. Acc. CPI :**

C1999-085638

**Sec. Acc. Non-CPI :**

N1999-215900

**Title :**

New polyarylene vinylene used in electroluminescence material

**Derwent Classes :**

A26 A28 A85 L03 U11

**Patent Assignee :**

(AXIV-) AXIVA CO LTD

(FARH ) HOECHST AG

(AXIV-) AXIVA GMBH

(COVI-) COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH

(BECK/) BECKER H

(KREU/) KREUDER W

(SCHE/) SCHENK H

(SPRE/) SPREITZER H

(YUNN/) YU N

(SEMI-) SEMICONDUCTORS GMBH

(AVET ) AVENTIS RES & TECHNOLOGIES GMBH & CO KG

**Inventor(s) :**

BECKER H; KREUDER W; SCHENK H; SPREITZER H; YU N

**Nbr of Patents :**

13

**Nbr of Countries :**

25

**Patent Number :**

DE19748814 A1 19990506 DW1999-25 C08G-061/02 28p \*  
AP: 1997DE-1048814 19971105

WO9924526 A1 19990520 DW1999-27 C09K-011/06 Ger  
AP: 1998WO-EP06722 19981022  
DSNW: CA CN JP KR MX US  
DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE


EP1029019 A1 20000823 DW2000-41 C09K-011/06 Ger  
FD: Based on WO9924526

THIS PAGE BLANK (USPTO)


AP: 1998EP-0952737 19981022; 1998WO-EP06722 19981022  
DSR: AT CH DE FR GB IT LI NL


CN1280607 A 20010117 DW2001-28 C09K-011/06  
AP: 1998CN-0811696 19981022


KR2001031837 A 20010416 DW2001-63 C09K-011/06  
AP: 2000KR-0704908 20000504


JP2001522926 W 20011120 DW2002-04 C08G-061/02 104  
FD: Based on WO9924526  
AP: 1998WO-EP06722 19981022; 2000JP-0520525 19981022


MX2000004394 A1 20010901 DW2002-39 C09K-011/06  
AP: 2000MX-0004394 20000504

US20020064680 A1 20020530 DW2002-40 B32B-019/04  
AP: 1998WO-EP06722 19981022; 2000US-0530890 20000822

US20030088050 A1 20030508 DW2003-37 C08G-065/38  
AP: 1998WO-EP06722 19981022; 2000US-0530890 20000822; 2002US-0185061 20020628

US6638646 B2 20031028 DW2003-72 H05B-033/00  
AP: 1998WO-EP06722 19981022; 2000US-0530890 20000822; 2002US-0185061 20020628

EP1029019 B1 20040303 DW2004-17 C09K-011/06 Ger  
FD: Based on WO9924526  
AP: 1998EP-0952737 19981022; 1998WO-EP06722 19981022  
DSR: AT CH DE FR GB IT LI NL

DE59810926 G 20040408 DW2004-25 C09K-011/06  
FD: Based on EP1029019; Based on WO9924526  
AP: 1998DE-5010926 19981022; 1998EP-0952737 19981022; 1998WO-EP06722 19981022

MX-223320 B 20041006 DW2005-57 C09K-011/06  
FD: Based on WO9924526  
AP: 1998WO-EP06722 19981022; 2000MX-0004394 20000504

**Priority Details :**

1997DE-1048814 19971105

**IPC s :**

H05B-033/14 B32B-019/04 C08G-061/02 C08G-065/38 C09K-011/06  
H05B-033/00

THIS PAGE BLANK (USPTO)



**Abstract :**

DE19748814 A

NOVELTY - New polyarylene vinylene used in electroluminescence materials are prepared by the dehydrohalogenized polymerization of monomers containing a biaryl(s).

DETAILED DESCRIPTION - New polyarylene vinylene contains at least 20 wt.% repeating units of formula (I):

Aryl = 4-14 C aryl;

Ra = CN, F, Cl, N(R1R2) or 1-20 C alkyl or (thio)alkoxy, optionally substituted by F, at the 5 or 6 phenylene position;

Rb = CN, F or Cl or 1-20C alkyl or alkoxy, optionally with CH2 substituted by O, S, COO, CO, OCO, NR1, (NR3R3)+A- or CONR4 or F, or 4-14C alkyl optionally substituted with aromatic group;

R1 - R4 = H or 1-20 C hydrocarbon;

A- = anion or equivalent; and

n = 0-5.

INDEPENDENT CLAIMS are included for the preparation of the above polyvinyl arylene by the base induced dehydrohalogenized polymerization of monomers containing a biaryl(s) of formula (II), an electroluminescence material including the polyvinyl arylene and its preparation by coating a substrate with a film of the polyvinyl arylene:

Hal and Hal' = Cl, Br or I.

USE - In electroluminescence materials (claimed).

ADVANTAGE - The electroluminescence materials have suitable properties for illuminating and indicating devices.

**Manual Codes :**

CPI: A05-J A10-D A12-E11A L03-C04A

EPI: U11-A15

**Update Basic :**

1999-25

**Update Equivalents :**

1999-27; 2000-41; 2001-28; 2001-63; 2002-04; 2002-39; 2002-40; 2003-37; 2003-72; 2004-17; 2004-25; 2005-57

**Update Equivalents (Monthly) :**

2001-05; 2001-10; 2002-01; 2002-06; 2003-06; 2003-11; 2004-03; 2004-04; 2005-09

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C09K 11/06, H05B 33/14</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/24526</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 20. Mai 1999 (20.05.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/06722 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 22. Oktober 1998 (22.10.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 48 814.5      5. November 1997 (05.11.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Inselsbergstrasse 10, D-65929 Frankfurt am Main (DE). KREUDER, Willi [DE/DE]; Sertoriusring 13, D-55126 Mainz (DE). BECKER, Heinrich [DE/DE]; Zum Talblick 30, D-61479 Glashütten (DE). SCHENK, Hermann [DE/DE]; Breckenheimer Strasse 32, D-65719 Hofheim (DE). YU, Nu [CN/US]; 534 Mapletree Drive, Knoxville, TN 37922 (US).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> SUBSTITUTED POLY(ARYLENE VINYLENES), METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND THEIR USE IN ELECTROLUMINESCENT ELEMENTS  <b>(54) Bezeichnung:</b> SUBSTITUIERTE POLY(ARYLENVINYLENE), VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG IN ELEKTROLUMINESZENZELEMENTEN  <b>(57) Abstract</b>  <p>The invention relates to poly(arylene vinylenes), containing at least 20 % repeat units of formula (I) wherein the symbols and indices have the following meanings: aryl is an aryl group with 4 to 14 C-atoms; R<sup>1</sup> is a substituent which is in the marked phenylene position 5 or 6 and is CN, F, Cl, N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) or a straight-chained, branched or cyclic alkyl-, alkoxy- or thioalkoxy group with 1 to 20 C-atoms wherein one or several H atoms can be replaced by F; R<sup>''</sup> is the same or different and is CN, F, Cl or a straight-chained, branched or cyclic alkyl- or alkoxy group with 1 to 20 C-atoms wherein one or several non-adjacent CH<sub>2</sub> groups can be replaced by -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>-, -(NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sup>+</sup>-A<sup>-</sup> or -CONR<sup>4</sup>- and one or several H atoms can be replaced by F, or an aryl group with 4 to 14 C-atoms which can be substituted by one or several non-aromatic radicals R<sup>1</sup>; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> are the same or different, H is an aliphatic or aromatic hydrocarbon radical with 1 to 20 C-atoms, A<sup>-</sup> is an anion with a single charge or an equivalent thereof; and n is 0, 1, 2, 3, 4, or 5. The inventive poly(arylene vinylenes) are suitable for use as electroluminescent materials.</p>		
<div style="margin-top: 10px;">(I)</div>		

### (57) Zusammenfassung

Poly(arylenvinyl), enthaltend mindestens 20 % Wiederholeinheiten der Formel (I), wobei die Symbolö und Indizes folgende Bedeutungen haben: Aryl: ist eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen; R': ist ein Substituent, der sich entweder in der markierten Phenylposition 5 oder 6 befindet und ist CN, F, Cl, N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, in welcher ein oder mehrere H-Atome auch durch F ersetzt sein können; R'': ist, gleich oder verschieden, CN, F, Cl oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>-, -(NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>, oder -CONR<sup>4</sup> ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>: sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen; A<sup>-</sup>: ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent; n: 0, 1, 2, 3, 4, oder 5; eignen sich als Elektrolumineszenzmaterialien.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Beschreibung

Substituierte Poly(arylenvinylene), Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung in Elektrolumineszenzelementen

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien völlig befriedigend gelöst werden.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeige- und Beleuchtungselementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz (EL)-materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), in Gebrauch.

Neben anorganischen Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen sind seit etwa 30 Jahren auch niedermolekulare, organische Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen bekannt (siehe z.B. US-A-3,172,862). Bis vor kurzem waren aber solche Vorrichtungen in ihrer praktischen Anwendbarkeit stark eingeschränkt.

In der EP 423 283 und der EP 443 861 werden Elektrolumineszenzvorrichtungen beschrieben, die einen Film aus einem konjugierten Polymer als lichtemittierende Schicht (Halbleiterschicht) enthalten. Solche Vorrichtungen bieten zahlreiche Vorteile, wie die Möglichkeit, großflächige, flexible Displays einfach und kostengünstig herzustellen. Im Gegensatz zu Flüssigkristalldisplays sind Elektrolumineszenzdisplays selbstleuchtend und benötigen daher keine zusätzliche rückwärtige Beleuchtungsquelle.

Eine typische Vorrichtung nach der EP 423 283 besteht aus einer lichtemittierenden Schicht in Form eines dünnen, dichten Polymerfilms (Halbleiterschicht), der

mindestens ein konjugiertes Polymer enthält. Eine erste Kontaktschicht steht in Kontakt mit einer ersten Oberfläche, eine zweite Kontaktschicht mit einer weiteren Oberfläche der Halbleiterschicht. Der Polymerfilm der Halbleiterschicht hat eine genügend geringe Konzentration von extrinsischen Ladungsträgern, so daß beim Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen den beiden Kontaktschichten Ladungsträger in die Halbleiterschicht eingebracht werden, wobei die eine Kontaktschicht positiv gegenüber der anderen wird, und die Halbleiterschicht Strahlung aussendet. Die in solchen Vorrichtungen verwendeten Polymere werden als konjugiert bezeichnet. Unter konjugiertem Polymer versteht man ein Polymer, das ein delokalisiertes Elektronensystem entlang der Hauptkette besitzt. Das delokalisierte Elektronensystem verleiht dem Polymer Halbleitereigenschaften und gibt ihm die Möglichkeit, positive und/oder negative Ladungsträger mit hoher Mobilität zu transportieren.

In EP 423 283 und der EP 443 861 ist als polymeres Material für die lichtemittierende Schicht Poly-(p-phenylen-vinyl) beschrieben, welches zur Verbesserung der Eigenschaften mit Alkyl-, Alkoxy-, Halogen- oder Nitrosubstituenten am aromatischen Kern modifiziert werden kann. Derartige Polymere sind seither in einer großen Anzahl von Studien untersucht worden und insbesondere bisalkoxysubstituierte PPVs sind schon sehr weit in Richtung Anwendungsreife hin optimiert worden (vgl. z. B. J. Salbeck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996, 100, 1667).

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung 196 52 261.7, mit dem Titel "Arylsubstituierte Poly(p-arylenvinylene), Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung in Elektrolumineszenzbaulementen" sind arylsubstituierte Poly(p-arylenvinylene) vorgeschlagen, die sich auch zur Erzeugung grüner Elektrolumineszenz eignen.

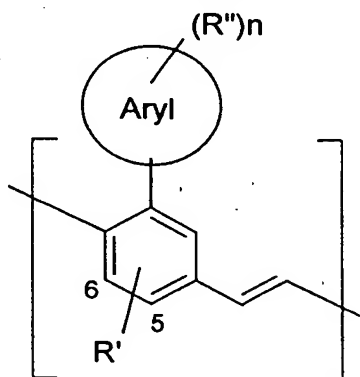
Allerdings kann die Entwicklung derartiger Polymere keinesfalls als abgeschlossen betrachtet werden und es besteht weiterhin ein breiter Raum für Verbesserungen.

So sind unter anderem immer noch Verbesserungen hinsichtlich der Lebensdauer und der Beständigkeit insbesondere unter Temperaturbelastung möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Elektrolumineszenzmaterialien bereitzustellen, die bei Verwendung in Beleuchtungs- oder Anzeigevorrichtungen geeignet sind, das Eigenschaftsprofil dieser Vorrichtungen zu verbessern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich Poly-(arylphenylenvinylene) deren Phenyleneinheit einen weiteren Substituenten para oder meta zum Arylrest trägt, in besonderer Weise als Elektrolumineszenzmaterialien eignen.

Gegenstand der Erfindung sind daher lösliche Poly(arylenvinylene), enthaltend mindestens 20 % Wiederholeinheiten der Formel (I),



(I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Aryl : ist eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen;

R' : ist ein Substituent, der sich entweder in der markierten Phenylposition 5 oder 6 befindet und ist CN, F, Cl, N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, in welcher ein oder mehrere H-Atome auch durch F ersetzt sein können;

R" : ist, gleich oder verschieden, CN, F, Cl oder eine geradkettige;  
verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-  
Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen  
durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>-, -(NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>, oder -  
CONR<sup>4</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome  
durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-  
Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R'  
substituiert sein kann;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder  
aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

A<sup>-</sup> : ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

n : 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich in hervorragender Weise zur  
Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien. Sie zeigen beispielsweise den  
Vorteil, daß sie im Dauerbetrieb auch bei erhöhten Temperaturen (z.B.  
mehrstündiges Erhitzen auf 85°C) eine konstante Helligkeit aufweisen.

Somit ist es nicht notwendig, bei Dauerbetrieb die Spannung nachzuregulieren, um  
eine anfängliche Helligkeit zu erhalten. Dieser Vorteil macht sich insbesondere bei  
Batteriebetrieb bemerkbar, da hierbei die wirtschaftlich mögliche Höchstspannung  
stark eingeschränkt ist.

Ebenso weisen Vorrichtungen, die erfindungsgemäße Polymere enthalten, eine  
lange Lebensdauer auf.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen überraschenderweise einen besonders  
niedrigen Anteil an Defektstrukturen auf.



Die Polymere weisen im allgemeinen 10 bis 10000, vorzugsweise 10 bis 5000, besonders bevorzugt 100 bis 5000, ganz besonders bevorzugt 250 bis 2000 Wiederholeinheiten auf.

Erfindungsgemäße Polymere enthalten zu mindestens 20% Wiederholeinheiten der Formel (I), bevorzugt mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 40%.

Bevorzugt sind weiterhin auch Copolymere, bestehend aus Wiederholeinheiten der Formel (I) und Wiederholeinheiten, welche eine 2,5-Dialkoxy-1,4-phenylenvinylstruktur aufweisen. Ebenfalls bevorzugt sind Copolymere, bestehend aus Wiederholeinheiten der Formel (I) und Wiederholeinheiten, welche eine nicht weiter substituierte 2-Aryl-1,4-arylenvinylstruktur aufweisen.

Weiterhin bevorzugt sind Copolymere, die 1, 2 oder 3 verschiedene, Wiederholeinheiten der Formel (I) aufweisen.

Copolymere im Sinne der Erfindung umfassen statistische, alternierende, reguläre sowie blockartige Strukturen.

Ebenso bevorzugt sind Polymere, enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (I), bei denen die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Aryl ist Phenyl, 1- bzw. 2-Naphthyl, 1-, 2- bzw. 9-Anthracenyl, 2-, 3- bzw. 4-Pyridinyl, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 3- bzw. 4-Pyridazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolin, 2- bzw. 3-Thiophenyl, 2- bzw. 3-Pyrrolyl, 2- bzw. 3-Furanyl und 2-(1,3,4-Oxadiazol)yl;

R' ist gleich oder verschieden, CN, F, Cl, CF<sub>3</sub> oder eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen;

R'' ist gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen;

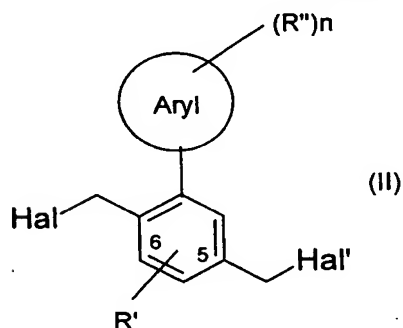
n ist 0, 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2.

Besonders bevorzugt sind Polymere, in denen in der Formel (I) der Arylsubstituent folgende Bedeutung hat: Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl oder 9-Anthracenyl.

Des weiteren sind Polymere besonders bevorzugt, in denen in der Formel (I) der Arylsubstituent folgendes Substitutionsmuster aufweist:

2-, 3- bzw. 4-Alkyl(oxy)phenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dialkyl(oxy)phenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5, 2,4,6- oder 3,4,5-Trialkyl(oxy)phenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Alkyl(oxy)-1-naphthyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Alkyl(oxy)-2-naphthyl und 10-Alkyl(oxy)-9-anthracenyl.

Die erfindungsgemäßen Polymere sind beispielsweise aus Edukten der Formel (II), in welcher die Symbole und Indizes die unter Formel (I) erläuterte Bedeutung haben und Hal, Hal' für Cl, Br oder I stehen, durch Dehydrohalogenierungspolymerisation zu erhalten; dies geschieht in der Regel durch Umsetzung eines oder mehrerer Monomere in einem geeigneten Lösungsmittel mit einer geeigneten Base.



Diese Monomere sind – mit Ausnahme von 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl und 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl, die beide in WO 98/25874 offenbart wurden – neu und daher ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

Dazu werden die Monomere in geeigneten Lösungsmitteln in geeigneten Konzentrationen gelöst, auf die geeignete Reaktionstemperatur gebracht und mit der geeigneten Menge einer geeigneten Base versetzt. Nach Ablauf einer

geeigneten Reaktionszeit kann die Reaktionslösung z. B. durch Säurezugabe abgebrochen werden. Im Anschluß daran reinigt man das Polymer nach geeigneten, dem Fachmann geläufigen Verfahren, wie z. B. Umfällen oder Extraktion.

Geeignete Lösungsmittel stellen beispielsweise Ether (z. B. Diethylether, THF, Dioxan, Dioxolan, tert.-Butylmethylether), aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Toluol, Xylole, Anisol, Methylnaphthaline), Alkohole (z. B. Ethanol, tert.-Butanol), chlorierte Verbindungen (z. B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol) und Mischungen aus diesen Lösungsmitteln dar.

Einen geeigneten Konzentrationsbereich stellt dabei das Intervall von 0.005 bis 5 mol/l (Monomer/Lösungsvolumen) dar. Bevorzugt ist dabei der Bereich von 0.01 bis 2 mol/l, ganz besonders bevorzugt der Bereich von 0.01 bis 0.5 mol/l.

Die Reaktionstemperatur beträgt in der Regel zwischen -80 und 200°C, bevorzugt zwischen 20 und 140°C.

Als Basen sind beispielsweise Alkalimetallhydroxide (NaOH, KOH), -hydride (NaH, KH) und -alkoholate (NaOEt, KOEt, NaOMe, KOMe, KO<sup>t</sup>Bu), Metallorganyle (nBuLi, sBuLi, tBuLi, PhLi) und organische Amine (LDA, DBU, DMAP, Pyridin) geeignet.

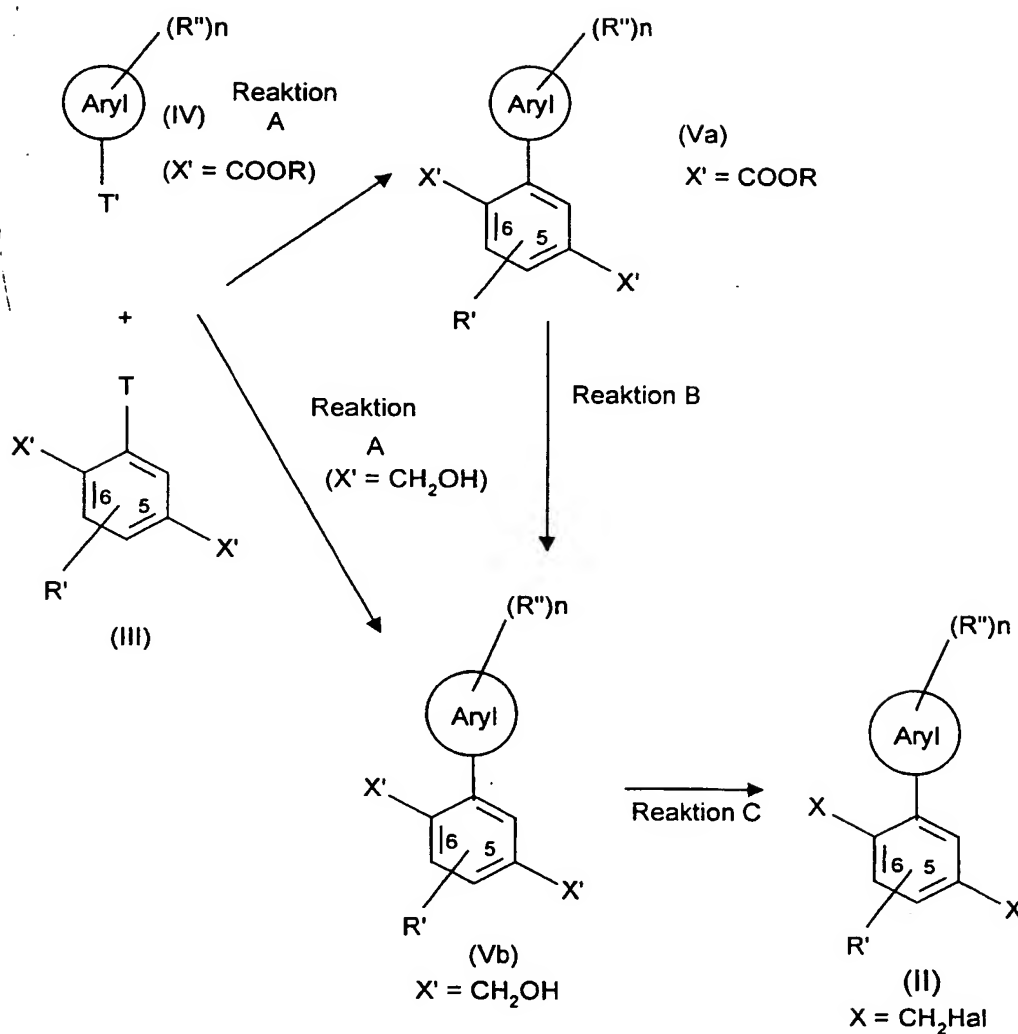
Eine geeignete Menge liegt im Bereich von 2 bis 10 Äquivalenten (bezogen auf ein Äquivalent Monomer), bevorzugt 3.5 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 6 Äquivalente.

Die Reaktionszeit beträgt in der Regel zwischen 5 Minuten und 24 Stunden, bevorzugt zwischen 0.5 und 6, ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 4 Stunden.

Dieses Verfahren ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die in Formel (II) angegebenen Biaryl-derivate können nach dem in Schema 1 skizzierten Weg gewonnen werden:

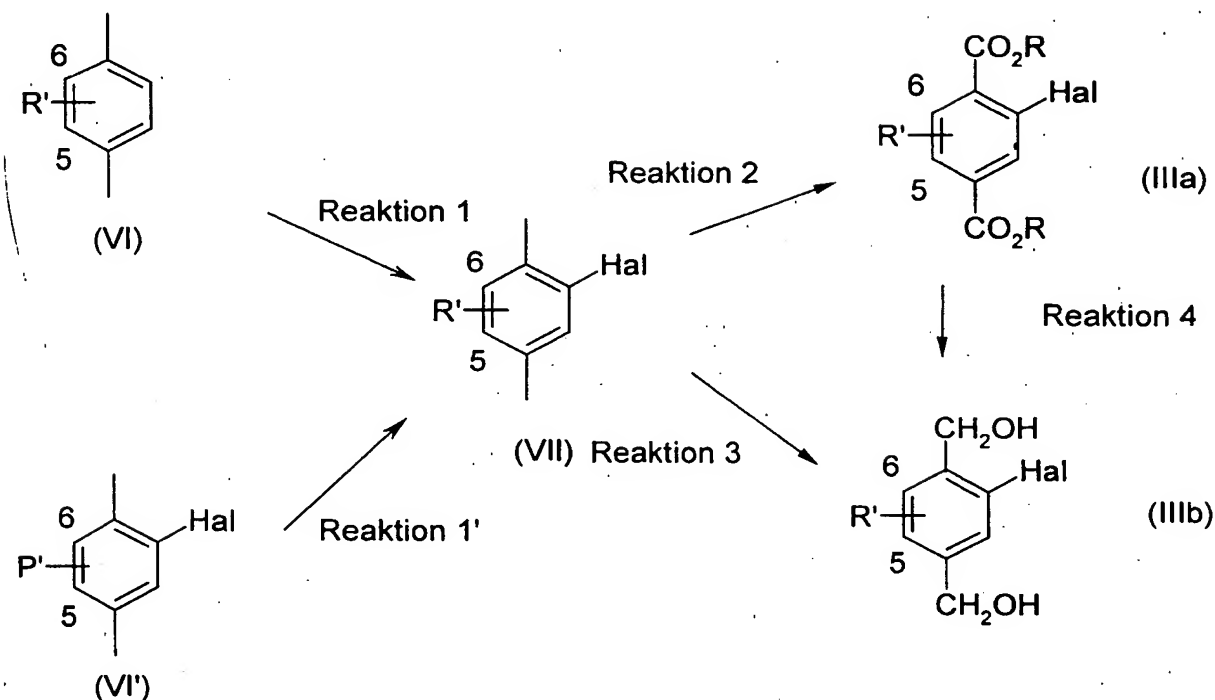
Schema 1:



Die Ausgangsverbindungen der Formeln (III) und (IV) sind sehr gut zugänglich, da sie in einfacher Weise und großer Menge aus kommerziell erhältlichen Verbindungen herstellbar sind.

## Schema 2

## Herstellung der Ausgangsverbindung (III)



Die Reaktionen in Schema 2 sind wie folgt zu erläutern: 1,4-Dimethyl-Verbindung (VI) ist in der Regel kommerziell erhältlich (z. B. 2,5-Dimethylphenol, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethylbenzonitril, 2,5-Dimethylanisol) oder aus kommerziell erhältlichen Verbindungen einfach herzustellen (z. B. Alkylierung eines entsprechenden Phenols oder Amins). Verbindung (VI) kann nach Standardmethoden am Aromaten halogeniert, z.B. chloriert oder bromiert, werden (siehe z.B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15. Auflage, S. 391 ff., Leipzig 1984). Die damit erhaltenen Verbindungen (VII) sind in guten Ausbeuten und industriellen Mengen zugänglich.

Analog sind auch Verbindungen vom Typ (VI') entweder kommerziell erhältlich oder leicht darstellbar (z. B. 2,5-Dibrom-p-xylol). Diese Verbindungen können dann durch Standardreaktionen (z. B. nucleophile Substitution eines Halogens mit einem Alkoxyrest) ebenfalls in Verbindungen vom Typ (VII) umgewandelt werden.

(VII) kann, vorzugsweise katalytisch (Kobaltkatalysator, Luftsauerstoff, siehe z.B. EP-A 0 121 684) zu den entsprechenden 1,4-Dicarbonsäuren (IIIa) umgesetzt werden. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen ist dies unabhängig vom Substituenten möglich. Die erhaltenen Säuren, (IIIa) mit  $R = H$ , sind gegebenenfalls nach Standardmethoden in entsprechende Ester ( $R \neq H$ ) überführbar.

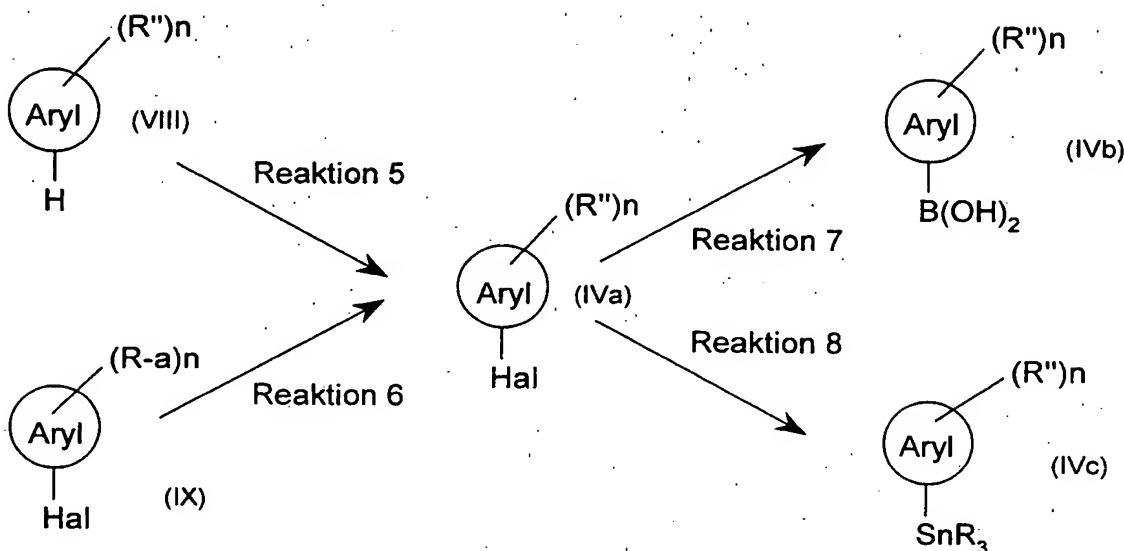
Die auf diese Weise nahezu quantitativ erhaltenen Verbindungen der Formel (IIIa) sind über geläufige Reduktionsreaktionen in die Bisalkohole (IIIb) überführbar. Diese sind auch direkt durch Oxidation (siehe z.B. A. Belli et al., Synthesis 1980, 477) aus den Verbindungen der Formel (VII) erhältlich.

Es kann sich auch als vorteilhaft erweisen, erst auf Stufe der Carbonsäure bzw. ihres Esters, den Substituenten ( $P'$ ) in den Substituenten ( $R'$ ) umzuwandeln, d. h. die Reaktion (1') erst hier durchzuführen. Dies ist vor allem bei langkettigen Alkoxysubstituenten sinnvoll, da diese sonst eventuell durch die Luftoxidation zerstört würden.

Gegebenenfalls kann das Halogenatom auf einer geeigneten Stufe, wie im folgenden für die Verbindungen der Formel (IVa) beschrieben, gegen eine Boronsäure(ester)- oder Trialkylzinn-Gruppe ausgetauscht werden.

Die Herstellung entsprechender Perfluoralkylsulfonate kann beispielsweise durch Veresterung entsprechender Phenolfunktionen erfolgen.

Schema 3: Herstellung der Ausgangsverbindung (IV)



- 5 Schema 3 ist wie folgt zu erläutern: Die Verbindungen (VIII) sind in der Regel käuflich zu erwerben (z. B. diverse Alkyl- und Dialkylaromaten, Alkoxyaromaten) oder einfach aus entsprechenden Vorstufen (z. B. Hydrochinon, Brenzcatechin, Naphthol u.ä.) z.B. durch Alkylierung herzustellen. Verbindung (VIII) kann dann durch einfache Halogenierungsreaktionen (Reaktion 5) wie oben beschrieben in
- 10 Verbindungen der Formel (IVa) umgewandelt werden. Viele Verbindungen der Formel (IX) sind wohlfeile Chemikalien (z. B. Bromphenol, Bromanilin), welche durch Reaktion 6 (z. B. Alkylierung von Phenolfunktionen) einfach in Verbindungen der Formel (IVa) überführbar sind. Diese sind nun durch entsprechende Reagentien (z. B. Mg-Späne, n-BuLi, s-BuLi) zu metallieren und dann durch entsprechende weitere
- 15 Umsetzung, z. B. mit Trialkylzinnchlorid, Borsäuretrialkylester, in die entsprechenden Verbindungen der Formel (IVb) bzw. (IVc) umwandelbar.

Damit wird gezeigt, daß die Ausgangsverbindungen (III) und (IV) in der geforderten Variationsbreite einfach zugänglich sind. Die Ausgangsverbindungen (III) und (IV)

20 werden durch eine Kupplungsreaktion (Reaktion A in Schema 1) zu Zwischenprodukten der Formel (V) umgesetzt.

Dazu werden die Verbindungen der Formeln (III) und (IV) in einem inerten - Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 200°C in Gegenwart eines Palladiumkatalysators zur Reaktion gebracht.

Dabei enthält jeweils eine der Verbindungen, vorzugsweise die der Formel (III), eine Halogen- oder Perfluoralkylsulfonat-Gruppe, die andere eine Boronsäure(ester)-Gruppe (IVb) oder eine Trialkylzinn-Gruppe (IVc).

Zur Durchführung der angegebenen Reaktion A mit Boronsäure(ester)n der Formel (IVb), Variante Aa, Suzuki-Kupplung, werden die aromatische Borverbindung, die aromatische Halogenverbindung bzw. das Perfluoralkylsulfonat, eine Base und katalytische Mengen des Palladiumkatalysators in Wasser oder in ein oder mehrere inerte organische Lösungsmittel oder vorzugsweise in eine Mischung aus Wasser und einem oder mehreren inerten organischen Lösungsmitteln gegeben und bei einer Temperatur von 0 bis 200°C, bevorzugt bei 30 bis 170°C, besonders bevorzugt bei 50 bis 150°C, insbesondere bevorzugt bei 60 bis 120°C für einen Zeitraum von 1 h bis 100 h, bevorzugt 5 h bis 70 h, besonders bevorzugt 5 h bis 50 h, gerührt. Das Rohprodukt kann nach dem Fachmann bekannten und dem jeweiligen Produkt angemessenen Methoden, z.B. durch Umkristallisation, Destillation, Sublimation, Zonenschmelzen, Schmelzkristallisation oder Chromatographie, aufgereinigt werden.

Für das beschriebene Verfahren geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Ether, z. B. Diethylether, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dioxolan, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Kohlenwasserstoffe, z. B. Hexan, iso-Hexan, Heptan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Ethylenglykol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Ketone, z. B. Aceton, Ethylmethylketon, iso-Butylmethylketon, Amide, z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Nitrile, z.B. Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, und Mischungen derselben.



Bevorzugte organische Lösungsmittel sind Ether, wie Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diisopropylether, Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Ethylenglykol, Ketone, wie Ethylmethylketon, iso-Butylmethylketon, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Mischungen derselben.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Ether, z. B. Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan, Toluol, Xylol, Alkohole, z. B. Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, tert.-Butanol und Mischungen derselben.

In einer besonders bevorzugten Variante werden bei dem beschriebenen Verfahren Wasser und ein oder mehrere in Wasser unlösliche Lösungsmittel eingesetzt. Beispiele sind Mischungen aus Wasser und Toluol sowie Wasser, Toluol und Tetrahydrofuran.

Basen, die bei dem beschriebenen Verfahren vorzugsweise Verwendung finden sind Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkali- und Erdalkalimetallacetate, Alkali- und Erdalkalimetallalkoholate, sowie primäre, sekundäre und tertiäre Amine.

Besonders bevorzugt sind Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate und Alkalimetallhydrogencarbonate.

Insbesondere bevorzugt sind Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, sowie Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallhydrogencarbonate, wie Lithiumcarbonat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat.

Die Base wird bei dem angegebenen Verfahren bevorzugt mit einem Anteil von 100 bis 1000 Mol-%, besonders bevorzugt 100 bis 500 Mol-%, ganz besonders bevorzugt

150 bis 400 Mol-%, insbesondere 180 bis 250 Mol-%, bezogen auf die aromatische Borverbindung, eingesetzt.

Der Palladiumkatalysator enthält Palladiummetall oder eine Palladium (0) oder (II) Verbindung und einen Komplexliganden, vorzugsweise einen Phosphanliganden.

Die beiden Komponenten können eine Verbindung bilden, z.B. das besonders bevorzugte  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , oder getrennt eingesetzt werden.

Als Palladiumkomponente eignen sich beispielsweise Palladiumverbindungen, wie Palladiumketonate, Palladiumacetylacetonate, Nitrilpalladiumhalogenide, Olefinpalladiumhalogenide, Palladiumhalogenide, Allylpalladiumhalogenide und Palladiumbiscarboxylate, bevorzugt Palladiumketonate, Palladiumacetylacetonate, bis- $\eta^2$ -Olefinpalladiumdihalogenide, Palladium(II)halogenide,  $\eta^3$ -

Allylpalladiumhalogenid Dimere und Palladiumbiscarboxylate, ganz besonders bevorzugt Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) [ $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ],  $\text{Pd}(\text{dba})_2 \text{CHCl}_3$ , Palladiumbisacetylacetonat, Bis(benzonitril)palladiumdichlorid,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , Dichlorobis(dimethylsulfoxid)palladium(II), Bis(acetonitril)palladiumdichlorid, Palladium-II-acetat, Palladium-II-propionat, Palladium-II-butanoat und (1c,5c-Cyclooctadien)palladiumdichlorid.

Ebenso als Katalysator dienen kann Palladium in metallischer Form, im folgenden nur Palladium genannt, vorzugsweise Palladium in pulverisierter Form oder auf einem Trägermaterial, z.B. Palladium auf Aktivkohle, Palladium auf Aluminiumoxid, Palladium auf Bariumcarbonat, Palladium auf Bariumsulfat, Palladium auf Aluminiumsilikaten, wie Montmorillonit, Palladium auf  $\text{SiO}_2$  und Palladium auf Calciumcarbonat, jeweils mit einem Palladiumgehalt von 0,5 bis 10 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Palladium in pulverisierter Form, Palladium auf Aktivkohle, Palladium auf Barium- und/oder Calciumcarbonat und Palladium auf Bariumsulfat, jeweils mit einem Palladiumgehalt von 0,5 bis 10 Gew.-%

insbesondere bevorzugt ist Palladium auf Aktivkohle mit einem Palladiumgehalt von 5 oder 10 Gew.-%.

Der Palladiumkatalysator wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Anteil von 0,01 bis 10 Mol-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Mol-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Mol-%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 1,5 Mol-%, bezogen auf die aromatische Halogenverbindung oder das Perfluoralkylsulfonat, eingesetzt.

Für das Verfahren geeignete Liganden sind beispielsweise Phosphane, wie Trialkylphosphane, Tricycloalkylphosphane, Triarylphosphane, wobei die drei Substituenten am Phosphor gleich oder verschieden, chiral oder achiral sein können und wobei einer oder mehrere der Liganden die Phosphorgruppen mehrerer Phosphane verknüpfen können und wobei ein Teil dieser Verknüpfung auch ein oder mehrere Metallatome sein können.

Beispiele für im Rahmen des hier beschriebenen Verfahrens verwendbare Phosphane sind Trimethylphosphan, Tributylphosphan, Tricyclohexylphosphan, Triphenylphosphan, Trisilylphosphan, Tris(o-tolyl)phosphan, Tris-(4-dimethylaminophenyl)-phosphan, Bis(diphenylphosphano)methan, 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphano)propan und 1,1'-Bis(diphenylphosphano)-ferrocen.

Weitere geeignete Liganden sind beispielsweise Diketone, z. B. Acetylaceton und Octafluoracetylaceton und tert. Amine, z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin und Triisopropylamin.

Bevorzugte Liganden sind Phosphane und Diketone, besonders bevorzugt sind Phosphane.

Ganz besonders bevorzugte Liganden sind Triphenylphosphan, 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphano)propan und 1,1'-Bis(diphenylphosphano)-ferrocen, insbesondere Triphenylphosphan.

Für das Verfahren weiterhin geeignet sind wasserlösliche Liganden, die beispielsweise Sulfonsäuresalz- und/oder Sulfonsäurereste und/oder

Carbonsäuresalz- und/oder Carbonsäurereste und/oder Phosphonsäuresalz und/oder Phosphonsäurereste und/oder Phosphoniumgruppen und/oder Peralkylammoniumgruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Polyethergruppen mit geeigneter Kettenlänge enthalten.

5

Bevorzugte Klassen von wasserlöslichen Liganden sind mit den obigen Gruppen substituierte Phosphane, wie Trialkylphosphane, Tricycloalkylphosphane, Triarylphosphane, Dialkylarylphosphane, Alkyldiarylphosphane und Heteroarylphosphane wie Tripyridylphosphan und Trifurylphosphan, wobei die drei Substituenten am Phosphor gleich oder verschieden, chiral oder achiral sein können und wobei einer oder mehrere der Liganden die Phosphorgruppen mehrerer Phosphane verknüpfen können und wobei ein Teil dieser Verknüpfung auch ein oder mehrere Metallatome sein können, Phosphite, Phosphinigsäureester und Phosphonigsäureester, Phosphole, Dibenzophosphole und Phosphoratome enthaltende cyclische bzw. oligo- und polycyclische Verbindungen.

10

15

Der Ligand wird bei dem Verfahren mit einem Anteil von 0,1 bis 20 Mol %, bevorzugt 0,2 bis 15 Mol %, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Mol %, insbesondere bevorzugt 1 bis 6 Mol %, bezogen auf die aromatische Halogenverbindung oder das Perfluoralkylsulfonat, eingesetzt. Es können gegebenenfalls auch Mischungen zweier oder mehrerer verschiedener Liganden eingesetzt werden.

20

Das eingesetzte Boronsäurederivat kann ganz oder teilweise als Anhydrid vorliegen.

25

Vorteilhafte Ausführungsformen des beschriebenen Verfahrens der Variante Aa sind z.B. in WO 94/101 05, EP-A-679 619, WO-A-694 530 und PCT/EP 96/03154 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Sie gelten durch Zitat als Bestandteil der Beschreibung dieser Anmeldung.

30

Bei der Variante Ab, auch Stille-Kupplung genannt, wird eine aromatische Zinnverbindung, vorzugsweise der Formel (IVc), mit einer aromatischen

Halogenverbindung oder einen aromatischen Perfluoralkylsulfonat vorzugsweise der Formel (III), bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 200°C in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Palladiumkatalysators umgesetzt.

- 5 Ein Überblick über diese Reaktion findet sich z.B. bei J.K. Stille, Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508.

Zur Durchführung des Verfahrens werden bevorzugt die aromatische Zinnverbindung, die aromatische Halogenverbindung bzw. das Perfluoralkylsulfonat, in ein oder mehrere inerte organische Lösungsmittel gegeben und bei einer Temperatur von 0°C bis 200°C, bevorzugt bei 30°C bis 170°C, besonders bevorzugt bei 50°C bis 150°C, insbesondere bevorzugt bei 60°C bis 120°C für einen Zeitraum von 1 h bis 100 h, bevorzugt 5 h bis 70 h, besonders bevorzugt 5 h bis 50 h, gerührt. Nach beendeter Umsetzung wird der als Feststoff anfallende Pd-Katalysator beispielsweise durch Filtration abgetrennt und das Rohprodukt vom Lösungsmittel bzw. den Lösungsmitteln befreit. Anschließend kann nach dem Fachmann bekannten und dem jeweiligen Produkt angemessene Methoden, z.B. durch Umkristallisation, Destillation, Sublimation, Zonenschmelzen, Schmelzkristallisation oder Chromatographie, weiter aufgereinigt werden.

15 Für das beschriebene Verfahren geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Ether, z.B. Diethylether, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dioxolan, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Kohlenwasserstoff, z.B. Hexan, iso-Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Ethylenglykol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Ketone, z.B. Aceton, Ethyl-methylketon, iso-Butylmethylketon, Amide, z.B. Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Nitrile, z.B. Acetonitril, Propionitril, Butyronitril und Mischungen derselben.

20

25

- 30 Bevorzugte organische Lösungsmittel sind Ether, wie Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diisopropylether,

Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, Ethylenglykol, Ketone, wie Ethylmethyleketon, oder Amide, wie DMF.

5 Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Amide, ganz besonders bevorzugt ist DMF.

Der Palladiumkatalysator enthält Palladiummetall oder eine Palladium (0) oder (II) Verbindung und einen Komplexliganden, vorzugsweise einen Phosphanliganden.

10 Die beiden Komponenten können eine Verbindung bilden, z.B.  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , oder getrennt eingesetzt werden.

Als Palladiumkomponente eignen sich beispielsweise Palladiumverbindungen, wie  
15 Palladiumketonate, Palladiumacetylacetonate, Nitrilpalladiumhalogenide, Olefinpalladiumhalogenide, Palladiumhalogenide, Allylpalladiumhalogenide und Palladiumbiscarboxylate, bevorzugt Palladiumketonate, Palladiumacetylacetonate, bis- $\eta^2$ -Olefinpalladiumdihalogenide, Palladium(II)halogenide,  $\eta^3$ -Allylpalladiumhalogenid Dimere und Palladiumbiscarboxylate, ganz besonders  
20 bevorzugt Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) [ $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ],  $\text{Pd}(\text{dba})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ , Palladiumbisacetylacetonat, Bis(benzonitril)palladiumdichlorid,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , Dichlorobis(dimethylsulfoxid)palladium(II), Bis(acetonitril)palladiumdichlorid, Palladium-II-acetat, Palladium-II-propionat, Palladium-II-butanoat und (1c,5c-Cyclooctadien)palladiumdichlorid.

25 Der Palladiumkatalysator wird bei dem beschriebenen Verfahren mit einem Anteil von 0,01 bis 10 Mol-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Mol-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Mol-%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 1,5 Mol-%, bezogen auf die aromatische Halogenverbindung oder das Perfluoralkylsulfonat, eingesetzt.

Für das beschriebene Verfahren geeignete Liganden sind beispielsweise Phosphane, wie Trialkylphosphane, Tricycloalkylphosphane, Triarylphosphane, wobei die drei Substituenten am Phosphor gleich oder verschieden, chiral oder achiral sein können und wobei einer oder mehrere der Liganden die Phosphorgruppen mehrerer Phosphane verknüpfen können und wobei ein Teil dieser Verknüpfung auch ein oder mehrere Metallatome sein können.

Der Ligand wird bei dem beschriebenen Verfahren mit einem Anteil von 0,1 bis 20 Mol-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Mol-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Mol-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 6 Mol-%, bezogen auf die aromatische Halogenverbindung oder das Perfluoralkylsulfonat, eingesetzt.

#### Reaktion B

Falls die Gruppe X' in dem Zwischenprodukt (V) -COOR ist, wird zum Bisalkohol, X' = CH<sub>2</sub>OH, reduziert.

Die Reduktion kann nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden erfolgen, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, 4. Aufl, Bd. 6, 16, Kap. VIII, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1984, beschrieben sind.

#### Bevorzugte Ausführungsformen sind

- a) Umsetzung mit LiAlH<sub>4</sub> oder Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) in Tetrahydrofuran (THF) oder Toluol, wie beispielsweise in Organikum (s.o.), S. 612 ff. beschrieben
- b) Umsetzung mit Borhydriden, wie BH<sub>3</sub>, wie beispielsweise in Houben-Weyl, 4. Aufl, Bd. 6, 16, Kap. VIII, S. 211-219, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1984, beschrieben.
- c) Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise in Houben-Weyl, 4. Aufl, Bd. 6, 16, Kap. VIII, S. 110 f, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1984, beschrieben

d) Reaktion mit Natrium oder Natriumhydrid.

Besonders bevorzugt ist die Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  oder DIBAL-H.

5      Reaktion C

Erfindungsgemäß können die OH-Gruppen in den Bisalkoholen der Formel (V) durch nucleophile Substitution gegen Halogen ausgetauscht werden.

10      Zur Herstellung von Chloriden und Bromiden ist es bevorzugt, den entsprechenden Bisalkohol mit HCl bzw. HBr, beispielsweise in Eisessig, umzusetzen (siehe z.B. Houben-Weyl, Band 5/4, S. 385 ff, 1960) oder mit Thionylchlorid bzw. -bromid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, zur Reaktion zu bringen (siehe z.B. Houben-Weyl, Band 5/1b, S. 862 ff., 1962).

15      Chloride lassen sich auch bevorzugt durch Reaktion mit Phosgen (siehe z.B. Houben-Weyl, Band V, 3, S. 952 ff, 1962) oder mit  $\text{BCl}_3$ , Bromide durch Reaktion mit  $\text{PBr}_3$  herstellen.

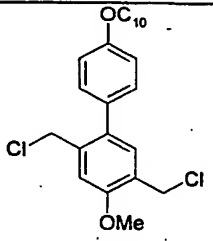
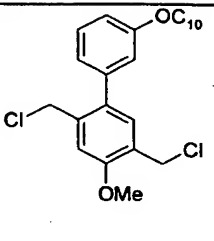
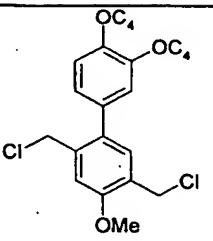
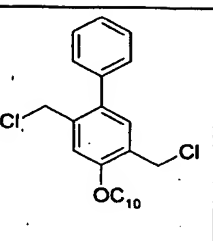
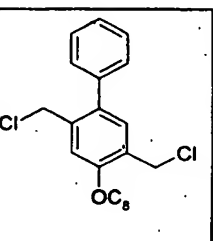
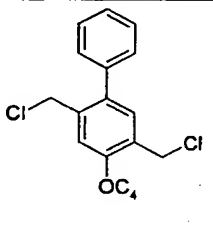
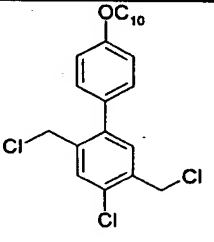
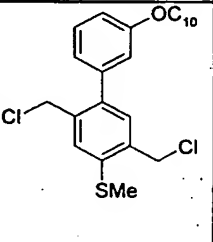
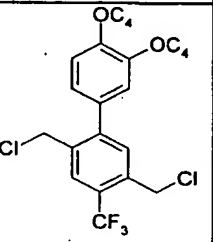
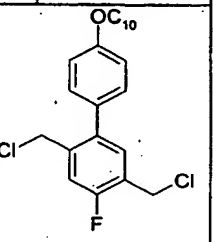
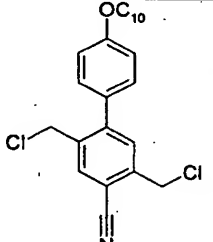
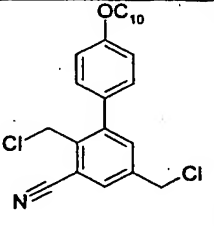
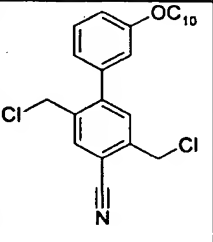
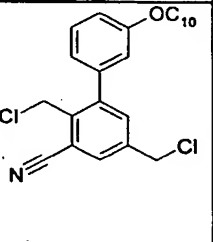
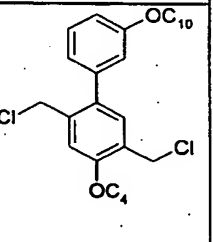
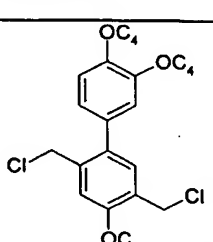
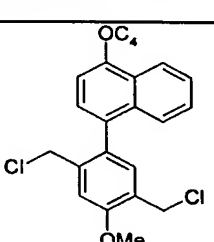
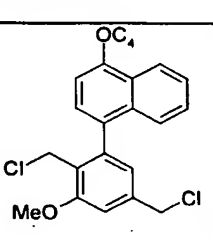
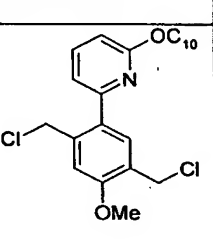
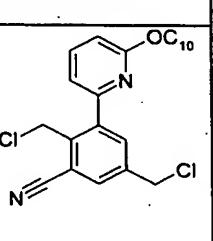
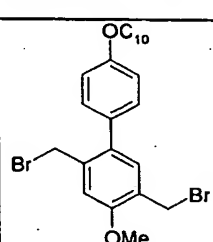
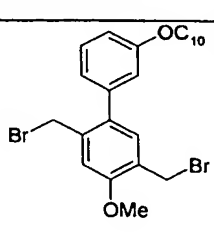
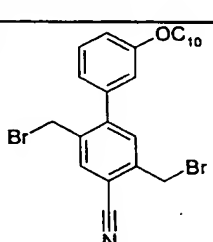
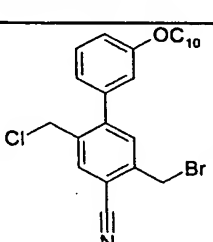
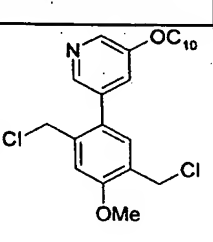
20      Iodide lassen sich vorzugsweise durch Reaktion mit Phosphor/Iod nach A.I. Vogel (siehe z.B. Houben-Weyl, Band V, 4, s. 615 f., 1969) herstellen.

Alternativ lassen sich die Halogenide vergleichbar der FINKELSTEIN-Reaktion gegeneinander austauschen; somit können auch Monomere, die zwei unterschiedliche Halogenide, bzw. deren Gemische enthalten, vorteilhaft eingesetzt werden.

25      Die Aufarbeitung erfolgt in allen Fällen in einfacher Weise nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden.

30      Mit den hier aufgeführten Synthesemethoden lassen sich beispielsweise die nachfolgend aufgeführten Monomeren, welche zu erfindungsgemäßen Polymeren umgesetzt werden können, herstellen.



				
Monomer 1	Monomer 2	Monomer 3	Monomer 4	Monomer 5
				
Monomer 6	Monomer 7	Monomer 8	Monomer 9	Monomer 10
				
Monomer 11	Monomer 12	Monomer 13	Monomer 14	Monomer 15
				
Monomer 16	Monomer 17	Monomer 18	Monomer 19	Monomer 20
				
Monomer 21	Monomer 22	Monomer 23	Monomer 24	Monomer 25

Erläuterung: C<sub>4</sub>: 2-Methylpropyl; C<sub>8</sub>: 2-Ethylhexyl; C<sub>10</sub>: 3,7-Dimethyloctyl.

Aus den derartig zugänglichen Monomeren nach Formel (II) lassen sich nun durch die oben angegebene Polymerisationsvariante - eventuell unter Zusatz weiterer Comonomere - Polymere, welche Wiederholeinheiten der Formel (I) enthalten, synthetisieren. Derartige Comonomere sind beispielsweise die im folgenden aufgeführten Verbindungen.

5

<b>Monomer A</b>	<b>Monomer B</b>	<b>Monomer C</b>	<b>Monomer D</b>	<b>Monomer E</b>
<b>Monomer F</b>	<b>Monomer G</b>	<b>Monomer H</b>	<b>Monomer I</b>	<b>Monomer J</b>
<b>Monomer K</b>	<b>Monomer L</b>	<b>Monomer M</b>	<b>Monomer N</b>	<b>Monomer O</b>
<b>Monomer P</b>	<b>Monomer Q</b>	<b>Monomer R</b>	<b>Monomer S</b>	<b>Monomer T</b>

Erläuterung: C<sub>4</sub>: 2-Methylpropyl; C<sub>8</sub>: 2-Ethylhexyl; C<sub>10</sub>: 3,7-Dimethyloctyl.

10

Die so erzeugten erfindungsgemäßen Homo- oder Copolymere eignen sich ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien.

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer Elektrolumineszenzvorrichtung Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines Polymers, enthaltend mindestens 20 % Wiederholeinheiten der Formel (I), in einer Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

Um als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung zu finden, werden die Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), im allgemeinen nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Eintauchen (Dipping) oder Lackschleudern (Spincoating), in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

Der allgemeine Aufbau solcher Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben. Polymere enthaltende Elektrolumineszenzvorrichtungen sind beispielsweise in WO-A 90/13148 oder EP-A 0 443 861 beschrieben.

Sie enthalten üblicherweise eine elektrolumineszierende Schicht zwischen einer Kathode und einer Anode, wobei mindestens eine der Elektroden transparent ist. Zusätzlich können zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Kathode eine oder mehrere Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportschichten

eingebraucht sein und/oder zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Anode eine oder mehrere Lochinjektions- und/oder Lochtransportschichten eingebracht sein. Als Kathode können vorzugsweise Metalle oder metallische Legierungen, z.B. Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag dienen. Als Anode können Metalle, z.B. Au, oder andere metallisch leitende Stoffe, wie Oxide, z.B. ITO (Indiumoxid/Zinnoxid) auf einem transparentem Substrat, z.B. aus Glas oder einem transparenten Polymer, dienen.

Im Betrieb wird die Kathode auf negatives Potential gegenüber der Anode gesetzt. Dabei werden Elektronen von der Kathode in die Elektroneninjektionsschicht-/Elektronentransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert. Gleichzeitig werden Löcher von der Anode in die Lochinjektionsschicht/ Lochtransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert.

Die injizierten Ladungsträger bewegen sich unter dem Einfluß der angelegten Spannung durch die aktiven Schichten aufeinander zu. Dies führt an der Grenzfläche zwischen Ladungstransportschicht und lichtemittierender Schicht bzw. innerhalb der lichtemittierenden Schicht zu Elektronen/Loch-Paaren, die unter Aussendung von Licht rekombinieren.

Die Farbe des emittierten Lichtes kann durch die als lichtemittierende Schicht verwendeten Materialien variiert werden.

Elektrolumineszenzvorrichtungen finden z.B. Anwendung als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplern.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

## Teil 1: Synthese der Monomere

## A. Synthese von Verbindungen der Formel (III)

5 Beispiel A1: Synthese von 2-Brom-5-methoxyterephthalsäurediethylester:

## a) Synthese von 4-Brom-2,5-dimethylanisol

10 Zu einer vorgelegten Mischung aus 2,5-Dimethylanisol (250 g, 1835 mmol) und Fe-Pulver (3.25 g) wurde unter Rühren tropfenweise Brom (291.5 g, 1835 mmol) zugesetzt. Der Beginn der Reaktion war durch Gasentwicklung sichtbar. Danach tropfte man das restliche Brom bei Raumtemperatur unter Wasserbadkühlung innerhalb 30-40 Minuten zu. Die Reaktionsmischung wurde ca. 4 Stunden weitergerührt. Anschließend wurde vom Fe-Pulver abgetrennt, wenig Chloroform zugesetzt und mit Wasser ausgeschüttelt, was zu einer Aufhellung der Lösung

15 führte. Nach Schütteln mit 50 ml gesättigter wäßriger  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung war die Lösung vollends entfärbt. Man schüttelte noch einmal mit verdünnter wäßriger NaOH und zweimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  und zog nach Trocknung das Lösemittel ab. Das Rohprodukt wurde im Vakuum fraktioniert destilliert.

20 Das Produkt erhielt man als viskoses, farbloses Öl (Siedepunkt  $68^\circ\text{C}$ , 0.8 mbar): 285 g (72%)

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.25 (s, 1 H, H-Aryl), 6.68 (s, 1 H, H-Aryl), 3.78 (s, 3 H, O-Me), 2.36, 2.14 (jeweils s, 3 + 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

## b) Synthese von 2-Brom-5-methoxyterephthalsäure

25 In einem 1-l-Autoklav (HC-22) mit Scheibenrührer, Rückflußkühler, Gaseinleitung und Gasauslaß wurde eine Lösung von Kobaltacetattetrahydrat (1.25 g, 5 mmol), Manganacetat-tetrahydrat (1.23 g), HBr (0.81 g), Natriumacetat (1.37 g) und 4-Brom-2,5-dimethylanisol (107.5 g, 0.5 mol) in 380 g Eisessig vorgelegt.

30 Die Reaktionslösung wurde unter Stickstoffatmosphäre (17 bar) unter Rühren auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde Luft (17 bar) durch die Lösung geleitet (180-200 l/h), worauf die exotherme Reaktion sofort ansprang. Die

Reaktionstemperatur blieb durch Außenkühlung bei 150°C. Nach ca. 45 Minuten war die exotherme Reaktion beendet. Zur Ermöglichung einer Nachreaktion wurde bei 150°C für 30 min. ein Luft/Stickstoff-Gemisch (10% O<sub>2</sub>) durchgeleitet. Danach wurde die Luftzufuhr abgebrochen und Stickstoff eingeleitet.

5 Der Reaktorinhalt wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 100°C abgekühlt, als Lösung in einen Kolben abgelassen und unter Rühren auf 20°C abgekühlt, wobei das Produkt auskristallisierte. Der farblose Kristallbrei wurde abgesaugt und viermal mit jeweils 40 g Eisessig gewaschen.

Nach Trocknung erhielt man 96.2 g 2-Brom-5-methoxyterephthalsäure (70%).

10 <sup>1</sup>H NMR (DMSO): [ppm] = 13.5 (br, 2 H, COOH), 7.87 (s, 1 H, H-Aryl), 7.42 (s, 1 H, H-Aryl), 3.88 (s, 3 H, O-Me).

#### c) Synthese von 2-Brom-5-methoxyterephthalsäurediethylester

15 2-Brom-5-methoxyterephthalsäure (202.89 g, 738 mmol) wurde mit 500 ml EtOH unter Schutzgas vorgelegt und dann bei RT unter Rühren mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt.

Anschließend kochte man bei 78°C Innentemperatur am Rückfluß und destillierte EtOH ab, bis die Innentemperatur über 100 °C lag. Es wurde zunächst erneut Ethanol zugeführt, dieses dann wieder abdestilliert. Der Vorgang wurde solange wiederholt, bis laut DC nur noch der Diester vorhanden war. Schließlich wurde alles  
20 Ethanol abgezogen, das erhaltene Rohprodukt in Ethylacetat aufgenommen, mit wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert und schließlich nach Phasentrennung und Trocknung erneut alles Lösungsmittel abgezogen. Der dabei erhaltene erstarrte Feststoff konnte, nach Zerkleinern, durch Rühren mit Hexan gereinigt werden.

Man erhielt 190.4 g (78%) hellgelbe Kristalle.

25 Schmelzpunkt: 61-63 °C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 8.00 (s, 1 H, H-Aryl), 7.34 (s, 1 H, H-Aryl), 4.43 + 4.37 (jeweils q, 2 + 2 H, OCH<sub>2</sub>, J = 7.5 Hz), 3.92 (s, 3 H, O-Me), 1.42 + 1.38 (jeweils t, 3 + 3 H, CH<sub>3</sub>, J = 7.5 Hz).

Beispiel A2: Synthese von 2-Brom-5-fluorterephthalsäurediethylester:

a) Synthese von 2-Brom-5-nitro-p-xylol

740 g Brom-p-xylol wurden in Essigsäureanhydrid vorgelegt (Eisbadkühlung) und  
5 Nitriersäure (dargestellt aus 400 ml rauchender Salpetersäure und 480 ml  
konzentrierter Schwefelsäure) langsam zugetropft. Dabei wurde darauf geachtet,  
daß die Innentemperatur zwischen 22°C - 25°C blieb. Nach Beendigung der Zugabe  
(Dauer ca. 5h) wurde das Eisbad entfernt und noch ca. 1 h bei RT nachgerührt.

Der gesamte Ansatz wurde unter kräftigem Rühren auf 4 l Eis gegossen; es  
10 separierte sich dabei ein viskoses Öl. Die wässrige Phase wurde abdekantiert, das  
Öl erneut mit Wasser versetzt und gerührt. Dieser Vorgang (Abdekantieren und  
Reinigung) wurde dreimal wiederholt. Schließlich wurde Methanol zugegeben; man  
erhielt einen kristallinen Feststoff, der abgesaugt wurde. Dieser wurde nochmals aus  
wenig Methanol umkristallisiert.

15 Man erhielt schließlich 230 g (30%) orange-gelbe Kristalle.

Schmelzpunkt: 62-65°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.88 (s, 1 H, H-Aryl), 7.53 (s, 1 H, H-Aryl), 2.55, 2.44  
(jeweils s, 3 + 3 H, CH<sub>3</sub>).

20 b) Synthese von 2-Amino-5-brom-p-xylol

316 g 2-Brom-5-nitro-p-xylol wurden in 3000 ml Methanol gelöst und unter starkem  
N<sub>2</sub>-Strom mit frisch erzeugten Raney-Nickel (ca. 4 g) versetzt und unter kräftigem  
Rühren auf Rückfluß erhitzt. Dann wurden 275 ml Hydrazinhydrat (80%ig in Wasser)  
langsam zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens (Dauer ca. 5 h) wurde noch  
25 ca. 6 h weiterrefluxiert. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, das Methanol abrotiert,  
der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen, mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet  
und erneut einrotiert. Das somit erhaltene Rohprodukt wurde aus Heptan  
umkristallisiert.

Man erhielt 238 g (87%) blaßgrüne Kristalle.

30 Schmelzpunkt: 92-93°C

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.18 (s, 1 H, H-Aryl), 6.56 (s, 1 H, H-Aryl), 3,6 (s (br), 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.27, 2.09 (jeweils s, 3 + 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

c) Synthese von 2-Brom-5-fluor-p-xylol

In einem 4 l Vierhalskolben wurden 373 g 2-Amino-5-brom-p-xylol in 1860 ml  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert, auf  $3^\circ\text{C}$  (Innentemperatur) gekühlt und mit 612 ml Tetrafluoroborsäure versetzt. Dann wurden 154 g  $\text{NaNO}_2$  in 300 ml Wasser innerhalb von 60 min zugetropft. Nach 60 Minuten wurde abgesaugt, mit wenig kalter 5% Tetrafluoroborsäure, dann mit wenig kaltem Methanol und schließlich wenig kaltem Diethylether gewaschen. Der gelbe Feststoff (497 g = 90 %) wurde über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Der Ansatz wurde dann halbiert und jeweils in ca. 500 ml Toluol suspendiert. Es wurde mit dem Heißluftfön erhitzt; dabei wurde nach Eintreten der starken Gasentwicklung jeweils das Heizen beendet, bis diese wieder nachließ. Schließlich wurde noch refluxiert, bis Gasentwicklung vollständig beendet war. Das Toluol wurde abrotieren und das Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt (0.1 mbar,  $54-57^\circ\text{C}$ ).

Man erhielt (gesamt) 232 g (61%) farbloses Öl.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.32 (d, 1 H, H-Aryl,  $J_{\text{H-F}} = 7$  Hz), 6.88 (d, 1 H, H-Aryl,  $J_{\text{H-F}} = 10$  Hz), 2.33 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.21 (d, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{H-F}} = 2$  Hz).

d) Synthese von 2-Brom-5-fluorterephthalsäure

Die Reaktion wurde analog Beispiel A1 (b) durchgeführt

Nach Trocknung erhielt man 88% 2-Brom-5-fluorterephthalsäure.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ): [ppm] = 13.8 (br, 2 H,  $\text{COOH}$ ), 8.07 (d, 1 H, H-Aryl,  $J_{\text{H-F}} = 7$  Hz), 7.68 (d, 1 H, H-Aryl,  $J_{\text{H-F}} = 10.5$  Hz).

e) Synthese von 2-Brom-5-fluorterephthalsäurediethylester

Die Reaktion wurde analog Beispiel A1 (c) durchgeführt. Die Reinigung geschah durch Ausrühren mit Hexan



Nach Trocknung erhielt man 99% 2-Brom-5-fluorterephthalsäurediethylester als fast weißes Pulver.

Schmelzpunkt: 30°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 8.19 (d, 1 H, H-Aryl, J<sub>H-F</sub> = 6.5 Hz), 7.56 (d, 1 H, H-Aryl, J<sub>H-F</sub> = 10.5 Hz), 4.43 + 4.42 (jeweils q, 2 + 2 H, OCH<sub>2</sub>, J = 7.5 Hz), 1.42 + 1.41 (jeweils t, 3 + 3 H, CH<sub>3</sub>, J = 7.5 Hz).

Beispiel A3: Synthese von 2-Brom-5-chlorterephthalsäurediethylester:

a) Synthese von 2-Brom-5-chlor-p-xylol

Chlor-p-xylol wurde analog Beispiel A1 (a) bromiert. Nach Umkristallisation aus Methanol erhielt man 72% 2-Brom-5-chlor-p-xylol als weißes Pulver.

Schmelzpunkt: 66-67°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.38 (s, 1 H, H-Aryl), 7.19 (s, 1 H, H-Aryl), 2.32, 2.30 (jeweils s, 3 + 3 H, CH<sub>3</sub>).

b) Synthese von 2-Brom-5-chlorterephthalsäure

Die Reaktion wurde analog Beispiel A1 (b) durchgeführt.

Nach Trocknung erhielt man 87% 2-Brom-5-chlorterephthalsäure.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): [ppm] = 13.9 (br, 2 H, COOH), 8.07 (s, 1 H, H-Aryl), 7.88 (s, 1 H, H-Aryl).

c) Synthese von 2-Brom-5-chlorterephthalsäurediethylester

Die Reaktion wurde analog Beispiel A1 (c) durchgeführt. Die Reinigung geschah durch Ausrühren mit Hexan.

Nach Trocknung erhielt man 98% 2-Brom-5-chlorterephthalsäurediethylester als fast weißes Pulver.

Schmelzpunkt: 125°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 8.08 (s, 1 H, H-Aryl), 7.84 (s, 1 H, H-Aryl), 4.43 + 4.41 (jeweils q, 2 + 2 H, OCH<sub>2</sub>, J = 7.5 Hz), 1.42 + 1.38 (jeweils t, 3 + 3 H, CH<sub>3</sub>, J = 7.5 Hz).

## B. Synthese von Verbindungen der Formel (IV)

Beispiel B1: Synthese von 3-(3,7-Dimethyloctyloxy)benzolboronsäure:

a) Synthese von 3-(3,7-Dimethyloctyloxy)brombenzol:

450 ml Ethanol wurden vorgelegt und mit NaI (10.5 g; 70 mmol) und KOH (67.3 g; 1,2 mol) versetzt. Man beobachtete einen Temperaturanstieg nach KOH-Zugabe von 25 auf 40 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 3-Bromphenol (176.5 g; 1 mol) zugegeben. Die weiße Suspension wurde dabei beige.

3,7-Dimethyloctylchlorid (186.32 g; 212.94 ml; 1,05 mol) wurde über einen Tropftrichter innerhalb 3 min. zugegeben. Es wurde 2 Stunden bei RT nachgerührt und anschließend für 96 Stunden bei 80°C Innentemperatur gerührt. Ethanol wurde abdestilliert. Der Rückstand wurde in Ethylacetat aufgenommen und der Niederschlag wurde durch Filtration separiert. Die organische Phase wurde mit 10 gew.-%iger wäßriger NaOH-Lösung dreimal extrahiert, einmal mit H<sub>2</sub>O gewaschen, dreimal mit H<sub>2</sub>O, das mit CO<sub>2</sub> angesäuert wurde, und nochmals mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknung mit MgSO<sub>4</sub> wurde erneut am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt.

Produkt: hochsiedendes farbloses Öl; 180°C bei 2-3 mbar; 262,3 g (84%)  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.12 (pseudo-t; 1 H; J = 8 Hz; H-5), 7.05 (m; 2 H; H-2, H-6), 6.81 (ddd; 1 H; J<sub>1</sub> = 8, J<sub>2</sub> = 2, J<sub>3</sub> = 0.7 Hz; H-4), 3.97 (m; 2 H; O-CH<sub>2</sub>), 1.81 (m; 1 H; O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 1.70-1.50 (m; 3 H; H-alkyl), 1.35-1.13 (m; 6 H; H-alkyl), 0.93 (d; 3 H; J = 7.7 Hz; CH<sub>3</sub>), 0.87 (d; 6 H; J = 7.7 Hz; CH<sub>3</sub>).

b) Synthese von 3-(3,7-Dimethyloctyloxy)benzolboronsäure:

Mg-Späne (24.7 g, 1.02 mol) wurden vorgelegt und die Apparatur unter Argon ausgeheizt. Bei Raumtemperatur wurden ca. 100 ml THF über den Tropftrichter eingefüllt, sowie einige Kristalle Iod zugegeben. Anschließend tropfte man in die ruhende Lösung einige ml 3-(3,7-Dimethyloctyloxy)-brombenzol und erhitze mit einem Heißluftgebläse an der Eintropfstelle. Nachdem die Reaktion gestartet war,

ließ man unter Rühren das restliche 3-(3,7-Dimethyloctyloxy)-brombenzol (gesamt: 313 g, 1 mol, 280 ml) kontinuierlich zutropfen (70 min). Gleichzeitig wurden weitere 1100 ml THF zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde für weitere zwei Stunden am Rückfluß gerührt.

5 Das erhaltene, auf Raumtemperatur abgekühlte Grignard-Reagenz wurde unter Schutzgas und schnellem Rühren so zu einer auf -70°C gekühlten Mischung aus 800 ml THF sowie 123 ml Trimethylborat (114 g, 1.10 mol) getropft, daß die Innentemperatur -60°C nicht überschritt (Dauer: 3 h). Es bildete sich eine helle Suspension.

10 Die Reaktionsmischung wurde in 1200 g Eiswasser/40 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingerührt. Die klaren Phasen wurden getrennt und die Wasserphase mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gerührt und nach Trocknen eingeeengt.

Zur weiteren Reinigung wurde der so erhaltene farblose Feststoff mit ca. 500 ml  
15 Hexan (welches mit 2 ml konz. wäßriger HCl versetzt wurden) gerührt.

Man erhielt 239 g (86%) farbloses Kristallpulver.

Schmelzpunkt: 83-89°C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.81 (td; 1 H; J<sub>1</sub> = 8, J<sub>2</sub> = 1.3 Hz; H-4), 7.73 (dd; 1 H; J<sub>1</sub> = 2, J<sub>2</sub> = 1.1 Hz; H-2), 7.43 (t; 1 H; J = 8 Hz; H-5), 7.13 (ddd; 1 H; J<sub>1</sub> = 8, J<sub>2</sub> = 2, J<sub>3</sub> = 1.1 Hz; H-6), 4.11 (m; 2 H; O-CH<sub>2</sub>), 1.90 (m; 1 H; O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 1.75-1.50 (m; 3 H; H-alkyl), 1.44-1.14 (m; 6 H; H-alkyl), 1.00 (d; 3 H; J = 7.9 Hz; CH<sub>3</sub>), 0.88 (d; 6 H; J = 7.8 Hz; CH<sub>3</sub>). Enthält variable Anteile an Anhydriden.

Beispiel B2: Synthese von 4-(3,7-Dimethyloctyloxy)benzolboronsäure:

25 a) Synthese von 4-(3,7-Dimethyloctyloxy)-brombenzol

Durchführung analog zu Beispiel B1, a).

Ausbeute: 85%

Siedepunkt: 180°C bei 2 mbar

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.36, 6.77 (AA'BB', 4 H, H-Aryl), 3.95 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 1 H, H-3'), 1.6 (m, 3 H, H-2', H-7'), 1.24 (m, 6 H, H-4', H-5', H-6'), 0.94 (d, 3 H, Me, J = 7 Hz), 0.87 (d, 6 H, Me, J = 7 Hz).

5 b) Synthese von 4-(3,7-Dimethyloctyloxy)benzolboronsäure

Durchführung analog zu Beispiel B1, b).

Ausbeute: 83%

Schmelzpunkt: 57-63°C.

10  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.67, 6.92 (AA'BB', 4 H, H-Aryl), 4.6 (br, 2 H, B(OH)<sub>2</sub>), 4.03 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 1.87 (m, 1 H, H-3'), 1.65 (m, 3 H, H-2', H-7'), 1.27 (m, 6 H, H-4', H-5', H-6'), 0.95 (d, 3 H, Me, J = 7 Hz), 0.87 (d, 6 H, Me, J = 7 Hz). Enthält variable Anteile von Anhydriden.

Beispiel B3: Synthese von 3,4-Bis(-2-methylpropyloxy)benzolboronsäure

15

a) Synthese von 1,2-Bis(-2-methylpropyloxy)benzol:

Brenzkatechin (220.22 g, 2 mol) und NaI (10.49 g, 0.14 mol) wurden in 900 ml Ethanol vorgelegt und zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden in ca. 300 ml Ethanol gelöstes KOH (56.11 g, 1 mol) und gleichzeitig 1-Brom-2-methylpropan (137.03 g, 1 mol, 108.75 ml) langsam zugetropft. Es wurde über Nacht weiter am Rückfluß gekocht. Am nächsten Tag wurden erneut dieselbe Menge KOH und Alkylbromid zugegeben. Insgesamt wurde dieser Vorgang siebenmal wiederholt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde vom Feststoff abdekantiert. Der Filterkuchen wurde mit Ethanol nachgewaschen. Die organische Phase wurde 20 eingeeengt. Der Filterkuchen wurde in 1l warmen Wasser aufgelöst und mit der mit Ethylacetat verdünnten organischen Phase versetzt. Nach Phasentrennung wurde wiederholt mit 10 %iger wäßriger NaOH gerührt, mit Wasser ausgewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wurde im Vakuum fraktioniert destilliert. 25  
30 Man erhielt das Produkt als farbloses Öl (Siedepunkt: 82°C bei 0.18 mbar): 333.4 g (75%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 6.87 (ps-s, 4 H, H-Aryl), 3.75 (d, 4 H, O-CH<sub>2</sub>, J = 8 Hz), 2.13 (ps-non, 2 H, C-H, J = 8 Hz), 1.05 (d, 12 H, CH<sub>3</sub>, J = 8 Hz).

b) Synthese von 3,4-Bis(2-methylpropyloxy)brombenzol:

5 1,2-Bis(-2-methylpropyloxy)benzol (359.61 g, 1.62 mol) wurde mit 500 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und mit wenig Eisenpulver versetzt. Nun tropfte man unter Kühlung langsam Brom (266.88 g, 1.78 mol) (vermischt mit ca. 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zu. Der Ansatz wurde für ca. 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz mit wässriger Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> Lösung ausgerührt und anschließend das Eisenpulver  
10 abfiltriert. Die organische Phase wurde dann noch 2x mit NaHCO<sub>3</sub> Lösung ausgeschüttelt und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknung wurde die organische Phase eingeeengt.

Durch doppelte fraktionierte Destillation erhielt man das gewünschte Produkt als farblosen Feststoff (166.9 g, 34%).

15 Schmelzpunkt: 47°C

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 6.98 (m, 2 H, H-2, H-6), 6.73 (m, 1 H, H-5), 3.72, 3.70 (2 x d, 2 x 2 H, O-CH<sub>2</sub>, J = 8 Hz), 2.12 (m, 2 H, CH), 1.04 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>).

c) Synthese von 3,4-Bis(2-methylpropyloxy)benzolboronsäure:

20 Durchführung analog zu Beispiel B1, b).

Ausbeute: 76%

Schmelzpunkt: 146°C.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.81 (dd, 1 H, H-6, J<sub>1</sub> = 8 Hz, J<sub>2</sub> = 1.8 Hz), 7.68 (d, 1 H, H-2, J = 1.8 Hz), 6.99 (d, 1 H, H-5, J = 8 Hz), 3.89, 3.84 (2 x d, 2 x 2 H, O-CH<sub>2</sub>, J = 8  
25 Hz), 2.13 (m, 2 H, CH), 1.07 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>). Enthält variable Anteile von Anhydriden.

Beispiel B4: Synthese von 2,5-Dimethoxybenzolboronsäure:

30 Die Synthese erfolgte analog Beispiel B1 (b) (2,5-Dimethoxybrombenzol: AVOCADO). Das Produkt wurde als weißes Pulver in 90% Ausbeute erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.38 (d, 1 H, H-6, J = 2 Hz), 6.98 (dd, 1 H, H-4, J = 2 Hz, J = 8 Hz), 6.86 (d, 1 H, H-3, J = 8 Hz), 6.10 (s, 2 H, OH), 3.88 + 3.81 (jeweils s, 3 + 3 H, OCH<sub>3</sub>).

Beispiel B5: Synthese von 2,5-Dimethylbenzolboronsäure:

Die Synthese ist in WO98/25874 als Beispiel B3 beschrieben.

Beispiel B6: Synthese von 4-Fluorbenzolboronsäure:

Die Synthese erfolgte analog Beispiel B1 (b) (4-Fluorbrombenzol: Aldrich). Das Produkt wurde weißes Pulver in 86% Ausbeute erhalten. (Enthält ca. 25% Anhydrid)  
<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): [ppm] = 7.90 (dd, 2 H, H-3, H-5, J = 6 Hz, J = 8.2 Hz), 7.84 (dd, 0.5 H, H-3, H-5 Anhydrid, J = 6 Hz, J = 8.2 Hz); 7.18 (ps. t, 2 H, H-2, H-6, J = 8.4 Hz); 7.14 (ps. t, 0.5 H, H-2, H-6-Anhydrid; J = 8.4 Hz).

Beispiel B7: Synthese von 3,5-Difluorbenzolboronsäure:

Die Synthese erfolgte analog Beispiel B1 (b) (3,5-Difluorbrombenzol: Aldrich). Das Produkt wurde weißes Pulver in 68% Ausbeute erhalten. (Enthält ca. 10% Anhydrid)  
<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): [ppm] = 7.46 (d mit Fs., 2 H, H-2, H-6, J = 6 Hz), 7.40 (d mit Fs., 0.2 H, H-2, H-6 Anhydrid, J = 6 Hz); 7.21 (ps. t mit Fs., 1 H, H-4, J = 9.2 Hz).

C. Kupplungsreaktionen gemäß Reaktion A

Beispiel C1: Synthese von 2-[4-(3,7-Dimethyloctyloxy)phenyl]-5-methoxyterephthalsäurediethylester

2-Brom-5-methoxyterephthalsäurediethylester (49.67g, 150 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (44.23g, 320 mmol), 140 ml Toluol und 140 ml H<sub>2</sub>O wurden vorgelegt und 30 Minuten mit Argon gespült. Anschließend wurde 4-(3,7-Dimethyloctyloxy)boronsäure (44.51 g,

160 mmol), sowie  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.7 g, 0.6 mmol) unter Schutzgas zugegeben. Das bräunliche, durch Phasentrennung trübe Gemisch wurde unter Schutzgasüberlagerung bei 85° C Innentemperatur kräftig gerührt. Die Reaktion war nach 24 Stunden (laut DC) beendet. Palladiumreste wurden noch durch Ausrühren mit mit 1%iger wäßriger NaCN-Lösung beseitigt. Nach Phasentrennung wurde die org. Phase zunächst mit Wasser, anschließend mit verdünnter HCl/H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt (neutral) und anschließend bis zur Trockene einrotiert. Das Produkt (95% Ausbeute) war ein farbloses hochviskoses Öl (Reinheit >97%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.75, 7.35 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 7.20, 6.91 (AA'BB', 4 H, H-Aryl), 4.37, 4.12 (2 x q, 2 x 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J = 7.6 Hz), 4.02 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 3.97 (s, 3 H, O-Me), 1.84 (m, 1 H, H-3"), 1.62 (m, 3 H, H-2", H-7"), 1.37, 1.03 (2 x t, 2 x 3H, Ester-CH<sub>3</sub>, J = 7.6 Hz), 1.28 (m, 6 H, H-4", H-5", H-6"), 0.96 (d, 3 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.87 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz).

Beispiel C2: Synthese von 2-[3-(3,7-Dimethyloctyloxy)phenyl]-5-methoxyterephthalsäurediethylester

Synthese analog Beispiel C1. Das Produkt (95% Ausbeute) war ein farbloses hochviskoses Öl.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.78, 7.37 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 7.26 (t; 1 H; H-5', J = 8 Hz), 6.86 (m; 3 H; H-2', H-4', H-6'), 4.37, 4.10 (2 x q, 2 x 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J = 7.6 Hz), 4.00 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 3.97 (s, 3 H, O-Me), 1.83 (m, 1 H, H-3"), 1.62 (m, 3 H, H-2", H-7"), 1.37, 1.01 (2 x t, 2 x 3H, Ester-CH<sub>3</sub>, J = 7.6 Hz), 1.28 (m, 6 H, H-4", H-5", H-6"), 0.95 (d, 3 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.86 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz).

Beispiel C3: Synthese von 2-[3,4-Bis-(2-methylpropyl)phenyl]-5-methoxyterephthalsäurediethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Man erhielt das Produkt als zähes Öl in 100% Ausbeute.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.75, 7.32 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 6.88 (d, 1 H, H-2,  $J$  = 2 Hz), 6.80 (m, 2 H, H-5 + H-6), 4.37, 4.12 (2 x q, 2 x 2 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ,  $J$  = 7.5 Hz), 3.96 (s, 3 H, O-Me), 3.78, 3.74 (2 x d, 2 x 2 H, O- $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 8 Hz), 2.14 (m, 2 H, CH), 1.36, 1.02 (2 x t, 2 x 3H, Ester- $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 7.5 Hz), 1.04 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).

5

Beispiel C4: Synthese von 2-[2,5-Dimethoxyphenyl]-5-methoxyterephthalsäure-diethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Man erhielt das Produkt als kristallinen Feststoff nach Ausrühren in Hexan in 72% Ausbeute.

10

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.73, 7.46 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 6.82 (m, 3 H, H-3 + H-4 + H-6), 4.36, 4.11 (2 x q, 2 x 2 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ,  $J$  = 7.5 Hz), 3.96, 3.81, 3.75 (3 x s, 3 x 3 H, 3 x O-Me), 1.36, 1.03 (2 x t, 2 x 3H, Ester- $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 7.5 Hz).

15

Beispiel C5: Synthese von 2-[2,5-Dimethylphenyl]-5-methoxyterephthalsäure-diethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Man erhielt das Produkt als zähes Öl in 99% Ausbeute.

20

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.63, 7.50 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 7.10 (d, 1 H, H-3,  $J$  = 8 Hz), 7.06 (dd, 1 H, H-4,  $J$  = 1.3 Hz,  $J$  = 8 Hz), 6.89 (s (br), 1 H, H-6), 4.35, 4.05 (2 x q, 2 x 2 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ,  $J$  = 7.5 Hz), 3.99 (s, 3 H, O-Me), 2.32, 2.02 (2 x s, 2 x 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35, 0.92 (2 x t, 2 x 3H, Ester- $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 7.5 Hz).

25

Beispiel C6: Synthese von 2-[3-(3,7-Dimethyloctyloxy)phenyl]-5-fluorterephthalsäurediethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Man erhielt das Produkt als zähes Öl in 98% Ausbeute.

30

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.93 (d, 1 H, H-6,  $J_{\text{H-F}}$  = 7 Hz), 7.55 (d, 1 H, H-3,  $J_{\text{H-F}}$  = 11 Hz), 7.26 (t (br); 1 H; H-5',  $J$  = 8 Hz), 6.87 (m; 3 H; H-2', H-4', H-6'), 4.42, 4.13 (2 x q,



2 x 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J = 7.8 Hz), 3.99 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 1.83 (m, 1 H, H-3''), 1.60 (m, 3 H, H-2'', H-7''), 1.40, 1.05 (2 x t, 2 x 3H, Ester-CH<sub>3</sub>, J = 7.8 Hz), 1.25 (m, 6 H, H-4'', H-5'', H-6''), 0.94 (d, 3 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.87 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz).

5 Beispiel C7: Synthese von 2-[3,4-Bis-(2-methylpropyl)phenyl]-5-fluorterephthalsäure-diethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Man erhielt das Produkt als zähes Öl in 100% Ausbeute.

10 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.91 (d, 1 H, H-6, J<sub>H-F</sub> = 7 Hz), 7.50 (d, 1 H, H-3, J<sub>H-F</sub> = 11 Hz), 6.89 (d; 1 H; H-5', J = 8 Hz), 6.80 (m; 2 H; H-2', H-6'), 4.42, 4.14 (2 x q, 2 x 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J = 7.6 Hz), 3.78, 3.75 (2 x d, 2 x 2 H, O-CH<sub>2</sub>, J = 8 Hz), 2.14 (m, 2 H, CH), 1.40, 1.07 (2 x t, 2 x 3H, Ester-CH<sub>3</sub>, J = 7.5 Hz), 1.05 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>).

15 Beispiel C8: Synthese von 2-[4-(3,7-Dimethyloctyloxy)phenyl]-5-chlorterephthalsäurediethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Man erhielt das Produkt als Öl in 93% Ausbeute.

20 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.83, 7.78 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 7.22, 6.92 (AA'BB', 4 H, H-Aryl), 4.41, 4.25 (2 x q, 2 x 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J = 7.6 Hz), 4.03 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 1.83 (m, 1 H, H-3''), 1.60 (m, 3 H, H-2'', H-7''), 1.41, 1.07 (2 x t, 2 x 3H, Ester-CH<sub>3</sub>, J = 7.6 Hz), 1.30 (m, 6 H, H-4'', H-5'', H-6''), 0.96 (d, 3 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.87 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz).

25 Beispiel C9: Synthese von 2-Chlor-5-phenylterephthalsäurediethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Man erhielt das Produkt als Öl nach Vakuumdestillation (0.1 mbar, 170°C) in 80% Ausbeute.

30 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.83, 7.80 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 7.35 (m (AA'BB'C), 5 H, H-Phenyl), 4.42, 4.11 (2 x q, 2 x 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J = 7.5 Hz), 1.40, 1.02 (2 x t, 2 x 3H, Ester-CH<sub>3</sub>, J = 7.6 Hz).

Beispiel C10: 2-[3,5-Difluorphenyl]-5-methoxyterephthalsäurediethylester

Die Durchführung erfolgte analog Beispiel C1. Man erhielt das Produkt als farblosen Feststoff nach Kristallisation aus Hexan 62% Ausbeute.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.99, 7.89 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 6.88–6.83 (m, 3 H, H-Phenyl), 4.44, 4.17 (2 x q, 2 x 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J = 7.0 Hz), 3.97 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 1.41, 1.10 (2 x t, 2 x 3H, Ester-CH<sub>3</sub>, J = 7.0 Hz).

#### D. Reduktionen gemäß Reaktion B

Beispiel D1: Synthese von 2,5-Bishydroxymethyl-4-methoxy-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl

LiAlH<sub>4</sub> (7.9 g, 208 mmol) wurde unter Argonüberlagerung mit ca. 250 ml THF vorgelegt. 2-[4-(3,7-Dimethyloctyloxy)phenyl]-5-methoxyterephthalsäurediethylester (72.2 g, 149 mmol) wurde im Tropftrichter mit etwa 60 ml THF verdünnt und langsam zugetropft. Dabei wurde die Reaktionsmischung kräftig gerührt. Der mit nochmals 100 ml THF verdünnte Ansatz wurde dann bei 67°C am Rückfluß gekocht. Nach 2 h wurde auf RT abgekühlt. Zur Aufarbeitung gab man nach beendeter Reduktion vorsichtig 8 ml Wasser zu. Anschließend wurden 8 ml wäßriger NaOH-Lösung (15%ig) und schließlich 24 ml Wasser zugegeben. Nach jeder Zugabe wurde für ca. 15 Minuten nachgerührt ("1:1:3 Methode"). Von dem entstandenen Feststoff wurde abgesaugt, dieser erneut mit THF ausgerührt und schließlich die vereinigten organischen Phasen eingeeengt. Umkristallisation aus Hexan/Ethylacetat (20:1). Man erhielt das Produkt (93% Ausbeute) als farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 101°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.21, 6.93 (AA'BB', 4 H, H-Aryl), 7.18, 7.10 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 4.70, 4.62 (2 x s, 2 x 2 H, CH<sub>2</sub>O), 4.02 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 3.93 (s, 3 H, O-Me), 1.85 (m, 1 H, H-3'), 1.65 (br, 2 H, OH), 1.60 (m, 3 H, H-2', H-7'), 1.28 (m, 6 H, H-4', H-5', H-6'), 0.96 (d, 3 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.86 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz).

Beispiel D2: Synthese von 2,5-Bishydroxymethyl-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl

Synthese analog Beispiel D1. Ausrühren mit heißem Hexan. Man erhielt das Produkt (99% Ausbeute) als farblosen, wachsartigen Feststoff.

Schmelzpunkt: 55°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.29 (t, 1 H; J = 8 Hz; H-5'), 7.21, 7.12 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 6.87 (m; 3 H; H-2'; H-4', H-6'), 4.70, 4.64 (2 x d, 2 x 2 H, CH<sub>2</sub>O, J = 8 Hz), 4.01 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 3.93 (s, 3 H, O-Me), 2.29, 1.63 (2 x t, 2 x 1 H, OH, J = 8 Hz), 1.84 (m, 1 H, H-3'), 1.60 (m, 3 H, H-2', H-7'), 1.25 (m, 6 H, H-4', H-5', H-6'), 0.94 (d, 3 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.87 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz).

Beispiel D3: Synthese von 2,5-Bishydroxymethyl-4-methoxy-3',4'-bis-(2-methylpropyl)biphenyl

Durchführung analog Beispiel D1. Man erhielt das Produkt als weiße Kristalle nach Umkristallisation in Ethylacetat/Hexan (1:2) in 78% Ausbeute.

Schmelzpunkt: 110–111°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.19, 7.10 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 6.89 (d, 1 H, H-5', J = 8 Hz), 6.84 (d, 1 H, H-2', J = 2 Hz), 6.80 (dd, 1 H, H-6', J = 8 Hz, J = 2 Hz), 4.71, 4.63 (2 x s, 2 x 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.94 (s, 3 H, O-Me), 3.78, 3.75 (2 x d, 2 x 2 H, O-CH<sub>2</sub>, J = 8 Hz), 2.15 (m, 2 H, CH), 1.05 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>).

Beispiel D4: Synthese von 2,5-Bishydroxymethyl-4,2',5'-trimethoxybiphenyl

Durchführung analog Beispiel D1. Man erhielt das Produkt als weißes Pulver nach Ausrühren in Hexan in 96% Ausbeute.

Schmelzpunkt: 91.5–92.5°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.14, 7.10 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 6.91 (d, 1 H, H-3', J = 8 Hz), 6.87 (dd, 1 H, H-4', J = 8 Hz, J = 2 Hz), 6.73 (d, 1 H, H-6', J = 2 Hz), 4.71, 4.40 (2 x d (br), 2 x 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.94, 3.78, 3.68 (3 x s, 3 x 3 H, 3 x O-Me), 2.1 (s

(br), 2 H, OH). Die CH<sub>2</sub>OH-Gruppen wiesen Diastereotopie wegen gehinderter Rotation auf.

Beispiel D5: Synthese von 2,5-Bishydroxymethyl-4-methoxy-2',5'-dimethylbiphenyl

5

Durchführung analog Beispiel D1. Man erhielt das Produkt als weißes Pulver nach Ausrühren in Hexan in 96% Ausbeute.

Schmelzpunkt: 147.5–150°C

10 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.14 (d, 1 H, H-3', J = 8 Hz), 7.11, 7.03 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 7.07 (dd, 1 H, H-4', J = 8 Hz, J = 1.2 Hz), 6.91 (s (br), 1 H, H-6'), 4.69, 4.40 (2 x s, 2 x 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.93 (s, 3 H, O-Me), 2.31, 2.00 (2 x s, 2 x 3 H, CH<sub>3</sub>).

Beispiel D6: Synthese von 2,5-Bishydroxymethyl-4-fluor-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl

15

Durchführung analog Beispiel D1. Allerdings wurde nicht reines LiAlH<sub>4</sub> verwendet, sondern zur Abmilderung ein Äquivalent iso-Propanol zugegeben, d. h. die Reduktion wurde mit LiAlH<sub>3</sub>(O<sup>i</sup>Pr) durchgeführt. Man erhielt das Produkt als hochviskoses Öl in 94% Ausbeute (Reinheit ca. 98%ig).

20 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.30 (m, 3 H, H-3, H-6, H-5'), 6.88 (m, 3 H, H-2', H-4', H-6'), 4.78, 4.59 (2 x d, 2 x 2 H, CH<sub>2</sub>O, J = 5 Hz), 4.00 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 2 H, H-3'', OH), 1.60 (m, 4 H, H-2'', H-7'', OH), 1.25 (m, 6 H, H-4'', H-5'', H-6''), 0.94 (d, 3 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.86 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz).

25 Beispiel D7: Synthese von 2,5-Bishydroxymethyl-4-fluor-3',4'-bis-(2-methylpropyl)biphenyl

Durchführung analog Beispiel D6. Man erhielt das Produkt als weißes Pulver nach Ausrühren in Hexan in 87% Ausbeute.

30 Schmelzpunkt: 78–79°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.31 (d, 1 H, H-6, J<sub>H-F</sub> = 7 Hz), 7.27 (d, 1 H, H-3, J<sub>H-F</sub> = 11 Hz), 6.90 (d; 1 H; H-5', J = 8 Hz), 6.84 (d; 1 H; H-2', J = 2 Hz), 6.80 (dd; 1 H; H-6', J = 8 Hz, J = 2 Hz), 4.78, 4.60 (2 x s, 2 x 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.80, 3.75 (2 x d, 2 x 2 H, O-CH<sub>2</sub>, J = 8 Hz), 2.15 (m, 2 H, CH), 1.05 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>).

Beispiel D8: Synthese von 2,5-Bishydroxymethyl-4-chlor-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl

Durchführung analog Beispiel D1. Man erhielt das Produkt als weißes Pulver nach Ausrühren in Ethylacetat/Hexan (1/10) in 87% Ausbeute.

Schmelzpunkt: 90°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.56, 7.37 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 7.23, 6.93 (AA'BB', 4 H, H-Aryl), 4.79, 4.60 (2 x s, 2 x 2 H, CH<sub>2</sub>O), 4.02 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 1 H, H-3"), 1.65 (m, 3 H, H-2", H-7"), 1.35 (m, 6 H, H-4", H-5", H-6"), 0.96 (d, 3 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.87 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz).

Beispiel D9: Synthese von 2,5-Bishydroxymethyl-4-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl

1060 ml 3,7-Dimethyloctanol wurden unter Schutzgas mit 46 g Natrium versetzt. Es wurde bis zur vollständigen Bildung des Natriumsalzes ca. 3 h bei 120°C gerührt. Anschließend wurden 223 g 2-Chlor-5-phenylterephthalsäurediethylester bei etwa 100°C innerhalb 20 Minuten zugetropft. Hierbei bildete sich eine trübe, gelbliche Mischung. Zur Vervollständigung der nucleophilen Substitution wurde weitere 5 Stunden bei 130°C nachgerührt. Anschließend wurde der abgekühlte Ansatz mit 500 ml Wasser versetzt, nach Phasentrennung für mehrere Stunden mit Ethanol refluxiert und schließlich vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Rohprodukt erwies sich (laut NMR) als Gemisch verschiedener Ester. Jedoch war die Substitution des Chlors durch die Dimethyloctyloxy-Gruppe vollständig. Dieses Rohprodukt wurde direkt analog der Beschreibung in D1 mit LiAlH<sub>4</sub> reduziert. Man erhielt schließlich nach zweifachem Ausrühren mit Ethylacetat/Hexan (1/10) das Produkt (35%) als weiße Kristalle.

Schmelzpunkt: 112-115°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): = [ppm] 7.36 (m (AA'BB'C), 5 H, H-Phenyl), 7.19, 7.12 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 4.72, 4.61 (2 x d, 2 x 2 H, CH<sub>2</sub>O, J = 6 Hz), 4.13 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 2.35, 1.48 (2 x t, 2 x 1 H, OH, J = 6 Hz), 1.88 (m, 1 H, H-3''), 1.65 (m, 3 H, H-2'', H-7''), 1.25 (m, 6 H, H-4'', H-5'', H-6''), 0.97 (d, 3 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.87 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz).

Beispiel D10: Synthese von 2,5-Bishydroxymethyl-4-methoxy-3',5'-difluorbiphenyl

Die Durchführung erfolgte analog Beispiel D1. Man erhielt das Produkt als weißes Pulver nach Umkristallisation aus n-Hexan.

Schmelzpunkt: 123°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.60, 7.26 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6); 6.96–6.89 (m, 2H, H-2', H6'), 6.82 (tt, 1H, H-4', J = 8.9, J = 2.0); 4.72, 4.58 (2 x s, 2 x 2 H, CH<sub>2</sub>O), 4.02 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>), 1.84, 1.73 (2 br. s, je 1H, OH).

E. Halogenierungen gemäß Reaktion C

Beispiel E1: Synthese von 2,5-Bischlormethyl-4-methoxy-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl

Unter N<sub>2</sub> wurde 2,5-Bishydroxymethyl-4-methoxy-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (54.9 g, 137 mmol) vorlegt und Thionylchlorid (20 ml, 274 mmol) vorsichtig zugeben. Der Ansatz rührte 20 Stunden bei Raumtemperatur. Der Ansatz wurde vorsichtig auf wäßrige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gegossen, und mit Ethylacetat extrahiert und schließlich wurde die organische Phase noch neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wurde das Ethylacetat abgezogen und das Produkt (40% Ausbeute) durch Destillation an einer Kurzwegdestille (0.3 mbar, 265°C) als farbloses, hochviskoses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.29, 6.95 (AA'BB', 4 H, H-Aryl), 7.27, 7.03 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 4.65, 4.53 (2 x s, 2 x 2 H, CH<sub>2</sub>Cl), 4.04 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 3.94 (s, 3 H, O-

Me), 1.85 (m, 1 H, H-3'), 1.63 (m, 3 H, H-2', H-7'), 1.28 (m, 6 H, H-4', H-5', H-6'), 0.97 (d, 3 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.88 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz).

5 Beispiel E2: Synthese von 2,5-Bischlormethyl-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl

Durchführung analog Beispiel E1; das Produkt (46% Ausbeute) wurde durch Destillation an einer Kurzwegdestille ( $10^{-3}$  mbar, 180°C) als farbloses, hochviskoses Öl erhalten (Reinheit: 99 %).

10  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.32 (t, 1 H; J = 8 Hz; H-5'), 7.30, 7.04 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 6.93 (m; 3 H; H-2', H-4', H-6'), 4.66, 4.53 (2 x s, 2 x 2 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 4.04 (m, 2 H, O- $\text{CH}_2$ ), 3.95 (s, 3 H, O-Me), 1.84 (m, 1 H, H-3'), 1.60 (m, 3 H, H-2', H-7'), 1.25 (m, 6 H, H-4', H-5', H-6'), 0.94 (d, 3 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.86 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz).

15 Beispiel E3: Synthese von 2,5-Bischlormethyl-4-methoxy-3',4'-bis-(2-methylpropyl)biphenyl

Durchführung analog Beispiel E1; allerdings wurde Hexan als Lösungsmittel zugegeben (1 molare Lösung). Das Produkt kristallisierte aus der Lösung aus. Nach nochmaligem Ausrühren in Hexan erhielt man ein farbloses Pulver in 60% Ausbeute. Schmelzpunkt: 97°C

20  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.28, 7.03 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 6.94 (d, 1 H, H-2', J = 2 Hz), 6.91 (d, 1 H, H-5', J = 8 Hz), 6.86 (dd, 1 H, H-6', J = 8 Hz, J = 2 Hz), 4.65, 4.53 (2 x s, 2 x 2 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3.94 (s, 3 H, O-Me), 3.80, 3.79 (2 x d, 2 x 2 H, O- $\text{CH}_2$ , J = 8 Hz), 2.15 (m, 2 H, CH), 1.06 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).

Beispiel E4: Synthese von 2,5-Bischlormethyl-4,2',5'-trimethoxybiphenyl

Durchführung analog Beispiel E3. Das Produkt kristallisierte aus der Lösung aus. Nach nochmaligem Ausrühren in Hexan erhielt man ein farbloses Pulver in 57% Ausbeute.

Schmelzpunkt: 71–73°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.23, 7.09 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 6.89, 6.81 (m, 2 + 1 H, H-3', H-4', H-6'), 4.65, 4.45 (2 x br, 2 x 2 H, CH<sub>2</sub>Cl), 3.94, 3.80, 3.70 (3 x s, 3 x 3 H, 3 x O-Me). Die CH<sub>2</sub>Cl-Gruppen wiesen Diastereotopie wegen gehinderter  
5 Rotation auf.

Beispiel E5: Synthese von 2,5-Bischlormethyl-4-methoxy-2',5'-dimethylbiphenyl

Durchführung analog Beispiel E3. Das Produkt wurde als viskoses Öl durch  
10 Destillation am Kurzwegverdampfer (10<sup>-3</sup> mbar, 115°C) in 67% Ausbeute erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.16 (d, 1 H, H-3', J = 8 Hz), 7.15, 7.07 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 7.10 (dd, 1 H, H-4', J = 8 Hz, J = 1.2 Hz), 6.96 (s (br), 1 H, H-6'), 4.67, 4.63 (AB, 2 H, CH<sub>2</sub>Cl, J = 12 Hz), 4.39, 4.30 (AB, 2 H, CH<sub>2</sub>Cl, J = 12 Hz), 3.95 (s, 3 H, O-Me), 2.33, 2.03 (2 x s, 2 x 3 H, CH<sub>3</sub>). Die CH<sub>2</sub>Cl-Gruppen wiesen Diastereotopie  
15 wegen gehinderter Rotation auf.

Beispiel E6: Synthese von 2,5-Bischlormethyl-4-fluor-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl

Durchführung analog Beispiel E3. Das Produkt wurde als viskoses Öl durch  
20 Destillation am Kurzwegverdampfer (10<sup>-3</sup> mbar, 180°C) in 68% Ausbeute erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.34 (m, 2 H, H-6, H-5'), 7.28 (d, 1 H, H-3, J<sub>H-F</sub> = 10 Hz), 6.92 (m, 3 H, H-2', H-4', H-6'), 4.64, 4.48 (2 x s, 2 x 2 H, CH<sub>2</sub>Cl), 4.04 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 1.83 (m, 1 H, H-3''), 1.60 (m, 3 H, H-2'', H-7''), 1.25 (m, 6 H, H-4'', H-5'', H-6''),  
25 0.95 (d, 3 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.87 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz).

Beispiel E7: Synthese von 2,5-Bischlormethyl-4-fluor-3',4'-bis-(2-methylpropyl)biphenyl

Durchführung analog Beispiel E3. Das Produkt wurde als viskoses Öl durch  
30 Destillation am Kurzwegverdampfer (10<sup>-3</sup> mbar, 185°C) in 70% Ausbeute erhalten.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm]  $\delta$  = 7.33 (d, 1 H, H-6,  $J_{\text{H-F}}$  = 7 Hz), 7.26 (d, 1 H, H-3,  $J_{\text{H-F}}$  = 10 Hz), 6.93 (d; 1 H; H-5',  $J$  = 8 Hz), 6.91 (d; 1 H; H-2',  $J$  = 2 Hz), 6.84 (dd; 1 H; H-6',  $J$  = 8 Hz,  $J$  = 2 Hz), 4.65, 4.47 (2 x s, 2 x 2 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3.80, 3.77 (2 x d, 2 x 2 H, O- $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 8 Hz), 2.16 (m, 2 H, CH), 1.06 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).

5

Beispiel E8: Synthese von 2,5-Bischlormethyl-4-chlor-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl

Durchführung analog Beispiel E3. Das Produkt wurde als viskoses Öl durch Destillation am Kurzwegverdampfer ( $10^{-3}$  mbar,  $190^\circ\text{C}$ ) in 65% Ausbeute erhalten.

10

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm]  $\delta$  = 7.58, 7.38 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 7.29, 6.97 (AA'BB', 4 H, H-Aryl), 4.70, 4.47 (2 x s, 2 x 2 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 4.05 (m, 2 H, O- $\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 1 H, H-3"), 1.63 (m, 3 H, H-2", H-7"), 1.28 (m, 6 H, H-4", H-5", H-6"), 0.97 (d, 3 H, Me,  $J$  = 7.5 Hz), 0.88 (d, 6 H, Me,  $J$  = 7.5 Hz).

15

Beispiel E9: Synthese von 2,5-Bischlormethyl-4-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl

Durchführung analog Beispiel E3. Das Produkt wurde als viskoses Öl durch doppelte Destillation am Kurzwegverdampfer ( $10^{-3}$  mbar, 1.  $135^\circ\text{C}$ , 2.  $190^\circ\text{C}$ ) in 44% Ausbeute erhalten.

20

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): = [ppm] 7.40 (m (AA'BB'C), 5 H, H-Phenyl), 7.29, 7.05 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 4.66, 4.51 (2 x s, 2 x 2 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 4.13 (m, 2 H, O- $\text{CH}_2$ ), 1.90 (m, 1 H, H-3"), 1.66 (m, 3 H, H-2", H-7"), 1.28 (m, 6 H, H-4", H-5", H-6"), 0.99 (d, 3 H, Me,  $J$  = 7.5 Hz), 0.88 (d, 6 H, Me,  $J$  = 7.5 Hz).

25

Beispiel E10: Synthese von 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3',5'-bisfluorbiphenyl

Durchführung analog Beispiel E1. Das Produkt wurde durch Kristallisation aus Heptan gereinigt.

30

Schmelzpunkt:  $117^\circ\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm]  $\delta$  = 7.54, 7.24 (2 x s, 2 x 1 H, H-3, H-6), 7.00–6.92 (m, 2 H, H-2', H-6'), 6.86 (tt, 1 H, H-4',  $J$  = 8.7 Hz,  $J$  = 2 Hz), 4.60, 4.48 (2 x s, 2 x 2 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3.99 (s, 3 H, O-Me).

5      Z.      Synthese von Comonomeren

Z1. Synthese von 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol:

a) Herstellung von 3,7-Dimethyloctyl-1-chlorid:

10      In einem 1 L Vierhalsrundkolben mit Tropftrichter, Intensivkühler und  
Magnetrührkern wurden 275 ml (1.46 mol) 3,7-Dimethyl-1-octanol vorgelegt und auf  
-3°C gekühlt. Dann wurden 0.7 ml Pyridin zugefügt und 129 ml (1.77 mol, 1.2 eq)  
Thionylchlorid so zugetropft, daß die Temperatur 15°C nicht überstieg (75 Minuten).  
Das entstehende HCl-Gas wurde in einer Waschflasche mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /Wasser  
15      abgefangen. Dann wurde innerhalb von 40 Minuten auf 130°C erhitzt. Nach zwei  
Stunden bei dieser Temperatur wurde auf 50°C abgekühlt, flüchtige Bestandteile  
wurden durch Anlegen eines Vakuums von 100 mbar abdestilliert. Der Rückstand  
wurde nun auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 200 ml n-Hexan verdünnt und zuerst  
zweimal mit je 50 ml 10%iger NaOH Lösung in Wasser, dann mit 50 ml Wasser und  
20      schließlich mit 50 ml gesättigter wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Die Lösung  
wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel durch Destillation am  
Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde durch Destillation im Vakuum  
(13 mbar, 86–87°C) gereinigt. Man erhielt 178.9 g (1.01 mol, 69%) 3,7-  
Dimethyloctyl-1-chlorid als farbloses Öl.

25      Siedepunkt: 86–87°C, 13 mbar.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (ppm) = 3.61–3.49 (m,  
2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 1.82–1.74 (m, 1H); 1.69–1.48 (m, 3H); 1.37–1.21 (m, 3H); 1.19–1.09 (m,  
3H); 0.89 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 3H;  $\text{CH}_3$ ); 0.87 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 6H; 2 x  $\text{CH}_3$ ).

b) Herstellung von 1-Methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol:

30      In einem 2 L Vierhalsrundkolben mit Tropftrichter, Intensivkühler, Gasableitung und  
Magnetrührkern wurden 184.4 g (1.48 mol) p-Methoxyphenol, 275.9 g (1.56 mol,

1.05 eq) 3,7-Dimethyloctyl-1-chlorid, 106.9 g KOH (85%ig, 1.62 mol, 1.09 eq) und 15.04 g Natriumiodid in 620 ml trockenem Ethanol gelöst und unter magnetischem Rühren 64 Stunden zum Sieden erhitzt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionslösung wurde von dem angefallenen Feststoff abdekantiert. Die Reaktionslösung wurde im Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Feststoff wurde in 400 ml 10%iger wäßriger NaOH Lösung aufgenommen. Diese Lösung wurde zweimal mit je 400 ml Toluol extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit 100 ml 10%iger wäßriger NaOH Lösung gewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum (1 mbar) destilliert (Kopftemperatur: 159–162°C). Man erhielt 372.4 g (1.41 mol, 95%) 1-Methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol als farbloses Öl.

Siedepunkt: 159–162°C/1 mbar.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (ppm) = 6.82 (d, J = 0.8 Hz, 4H;  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.97–3.88 (m, 2H;  $\text{OCH}_2$ ); 3.75 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ); 1.84–1.75 (m, 1H); 1.71–1.47 (m, 3H); 1.38–1.23 (m, 3H); 1.22–1.09 (m, 3H); 0.93 (d, J = 6.6 Hz, 6H;  $\text{CH}_3$ ); 0.86 (d, J = 6.7 Hz, 6H; 2 x  $\text{CH}_3$ ).

c) Herstellung von 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol:

In einem 4 L Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden unter  $\text{N}_2$  304.96 g (1.03 mol) 1-(3,7-Dimethyloctyloxy)-4-methoxybenzol und 85.38 g (2.84 mol) Paraformaldehyd vorgelegt und mit 490 ml (580.6 g, 5.89 mol) 37proz. HCl versetzt; man erhielt eine gelbe Suspension. Daraufhin wurden 990 ml (1070 g, 10.5 mol) Essigsäureanhydrid so zugetropft, daß die Innentemperatur 70°C nicht überschritt (Dauer: 1.5 Std.). Die letzten 100 ml wurden auf einmal zugegeben; hierbei kam es zu einem Temperaturanstieg von 70°C auf 75°C; die Reaktionsmischung verfärbte sich von beigebraun nach rötlich. Der Ansatz wurde 3.5 Stunden bei 70–75°C gerührt. Dann wurde unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt, dabei kristallisierte bei 32°C ein heller Feststoff aus und es kam zu einem Temperaturanstieg auf 35°C. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen, es schied sich dabei ein heller Feststoff ab. Das Reaktionsgemisch wurde mit 940 ml kalt gesättigter Na-

Acetat-Lösung versetzt ( Dauer: ca. 15 min. ) 700 ml 25 %ige NaOH wurden nun so zugetropft, daß die Innentemperatur 30°C nicht überschritt (Dauer: ca. 35 min.). Der Ansatz wurde nun auf 52°C hochgeheizt (Dauer: ca. 30 min.) und dann unter schnellem Rühren im Eisbad abgekühlt (Dauer: ca. 30 min.). Der cremefarbene, körnige Feststoff wurde abgesaugt und mit 200 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Der Feststoff ( 451g ) wurde mit 2500 ml Hexan versetzt, bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 300 ml kochendem H<sub>2</sub>O versetzt. Es wurde 20 Minuten gerührt und die wäßrige Phase abgetrennt. Die gelbliche org. Phase wurde noch 3x mit je 300 ml H<sub>2</sub>O ausgerührt, der pH-Wert betrug 5. Die org. Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde eingeengt und in der Tiefkühltruhe kristallisiert. Der auskristallisierte Niederschlag (447 g) wurde abgesaugt, mit -20°C kaltem Hexan gewaschen und zur Umkristallisation in 1000 ml Hexan bei 60°C gelöst. Es wurde bei -20°C kristallisiert, der Feststoff abgesaugt und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhielt 279.6 g (0.774 mol, 75%) 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol als farblosen Feststoff.

Schmp.: 65°C;

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (ppm) = 6.92 (d, J = 2.0 Hz, 2H; H<sub>arom</sub>); 4.63 (d, J = 2.6 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>Cl); 4.07–3.98 (m, 2H; OCH<sub>2</sub>); 3.85 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>); 1.88–1.80 (m, 1H); 1.76–1.66 (br. m, 1H); 1.65–1.49 (m, 2H); 1.40–1.26 (m, 3H); 1.23–1.12 (m, 3H); 0.95 (d, J = 6.8 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>); 0.87 (d, J = 6.8 Hz, 6H; 2 x CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (ppm) = 151.0, 150.7 (C1, C4); 127.1, 126.8 (C2, C5); 114.4, 113.3 (C3, C6); 67.5 (OCH<sub>2</sub>); 56.3 (OCH<sub>3</sub>); 41.3 (2 x CH<sub>2</sub>Cl); 39.2 (C2'); 37.3, 36.3 (C4', C6'); 29.9 (C3'); 28.0 (C7'); 24.7 (C5'); 22.7, 22.6, 19.7 (3 x CH<sub>3</sub>).

Z2. Synthese von Herstellung von 2,5-Bis(chlormethyl)-1,4-bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol

a) Herstellung von 1,4-Bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol:

In einem 2 L Vierhalsrundkolben mit Tropftrichter, Intensivkühler, Gaszuleitung und Magnetrührkern wurden 84.2 g KOH (85%ig, 1.28 mol, 1.28 eq) und 14.9 g

Natrumiodid (0.10 mol) in 600 ml trockenem Ethanol gelöst. Hierbei stieg die Temperatur auf 35°C an. In die trübe Lösung wurden nun 55.1 g (0.50 mol) Hydrochinon zugegeben und 221 g 3,7-Dimethyloctyl-1-chlorid (1.25 mol, 1.25 eq) wurden langsam zugetropft. Die hellbraune Suspension wurde unter magnetischem Rühren 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Es wurden nun weitere 21 g KOH (85%ig, 0.32 mol) und 55 g 3,7-Dimethyloctyl-1-chlorid (0.31 mol, 0.31 eq) zugesetzt. Man erhitzte dann weitere 84 Stunden zum Sieden.

Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionslösung wurde im Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Feststoff wurde mit 500 ml Essigsäureethylester extrahiert. Diese Lösung wurde je dreimal mit je 200 ml 10%iger wäßriger NaOH Lösung und 200 ml Wasser gewaschen und dann mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum (0.05 mbar) destilliert (Kopftemperatur: 166-170°C). Man erhielt 147.4 g (0.37 mol, 75%) 1,4-Bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol als farbloses Öl.

Siedepunkt: 166–170°C/0.05 mbar. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (ppm) = 6.82 (s, 4H; H<sub>arom</sub>); 3.98–3.88 (m, 4H; OCH<sub>2</sub>); 1.84–1.75 (m, 2H); 1.71–1.61 (br. m, 2H); 1.59–1.49 (m, 4H); 1.40–1.09 (m, 12H); 0.93 (d, J = 6.5 Hz, 6H; 2xCH<sub>3</sub>); 0.86 (d, J = 6.5 Hz, 12H; 4 x CH<sub>3</sub>).

b) Herstellung von 2,5-Bis(chlormethyl)-1,4-bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol:

In einem 1 L Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden unter N<sub>2</sub> 58.6 g (150 mmol) 1,4-Bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol und 12.43 g (414 mmol) Paraformaldehyd vorgelegt und mit 71.4 ml (858 mmol) 37proz. HCl versetzt; man erhielt eine gelbe Suspension. Daraufhin wurden 144 ml (156 g, 1.53 mol) Essigsäureanhydrid so zugetropft, daß die Innentemperatur 70°C nicht überschreitet (Dauer: 2 Std.). Der Ansatz wurde 9 Stunden bei 70–75°C gerührt. Dann wurden nochmals 110 ml (119 g, 1.17 mol) Essigsäureanhydrid zugesetzt und es wurde nochmals 8 Stunden bei 70–75°C gerührt. Dann wurde unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt, dabei kristallisierte ein heller Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wurde mit 240 ml kalt

gesättigter Na-Acetat-Lösung versetzt (Dauer: ca. 15 min.) und 100 ml 25 %ige NaOH wurden nun so zugetropft, daß die Innentemperatur 30°C nicht überschreitet (Dauer: ca. 35 min.). Der körnige Feststoff wurde zwischen 300 ml Hexan und 300 ml Wasser verteilt. Die org. Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und im Kühlschrank kristallisiert.

Es wurde nochmals aus 170 ml Hexan umkristallisiert (Waschen mit -20°C kaltem Hexan). Man erhielt 28.3 g (58.0 mmol, 39%) 2,5-Bis(chlormethyl)-1,4-bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol als farblosen Feststoff.

Schmp.: 55°C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (ppm) = 6.92 (s, 2H; H<sub>arom</sub>); 4.62 (s, 4 H; CH<sub>2</sub>Cl); 4.07–3.97 (m, 4H; OCH<sub>2</sub>); 1.88–1.80 (m, 2H); 1.76–1.66 (br. m, 2H); 1.65–1.49 (m, 4H); 1.40–1.13 (m, 12H); 0.95 (d, J = 6.5 Hz, 6H; 2 x CH<sub>3</sub>); 0.87 (d, J = 6.8 Hz, 12H; 2 x CH<sub>3</sub>).

### Z3. Synthese von 2,5-Bischlormethyl-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl:

#### a) Synthese von 2-(3'-(3,7-Dimethyloctyloxy)phenyl)-terephthalsäuredimethylester:

Bromterephthalsäuredimethylester (49.7 g, 182 mmol, von TransWorld, Rockville MD, USA, bezogen bzw. analog Beispiel A1 hergestellt), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50.3 g, 364 mmol) und 170 ml Toluol und 170 ml H<sub>2</sub>O wurden vorgelegt und 30 Minuten mit Argon gespült. Anschließend wurde 3-(3,7-Dimethyloctyloxy)boronsäure (55.7 g, 200 mmol) (vgl. B1), sowie Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.93 g, 0.8 mmol) unter Schutzgas zugegeben. Das gelb-grünliche, trübe Gemisch wurde unter Schutzgasüberlagerung bei 85° C Innentemperatur kräftig gerührt. Nach 24 Stunden war die Reaktion beendet. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase mit verdünnter HCl / H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt (neutral). Die wäßrige Phase schüttelte man mit Ethylacetat aus und vereinigte die organischen Phasen. Diese wurden eingeeengt und bei 2 mbar getrocknet. Man erhielt das Produkt als gelbes Öl in ausreichender Reinheit (größer 95%): 76.1 g (98%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 8.07 (d; 1 H; J = 2 Hz; H-3), 8.05 (dd; 1 H; J<sub>1</sub> = 8, J<sub>2</sub> = 2 Hz; H-5), 7.82 (d; 1 H; J = 8 Hz; H-6), 7.29 (t; 1 H; J = 8 Hz; H-5'), 6.90 (m; 3 H; H-2', H-4', H-6'), 4.01 (m; 2 H; O-CH<sub>2</sub>), 3.94, 3.67 (jeweils: s; 3 H; CO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),

1.84 (m; 1 H; O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 1.63-1.48 (m; 3 H; H-alkyl), 1.37-1.12 (m; 6 H; H-alkyl), 0.96 (d; 3 H; J = 7.8 Hz; CH<sub>3</sub>), 0.87 (d; 6 H; J = 7.7 Hz; CH<sub>3</sub>).

b) Synthese von 2,5-Bishydroxymethyl-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl:

5 LiAlH<sub>4</sub> (9.4 g, 248 mmol) wurde unter N<sub>2</sub> in 300 ml THF vorgelegt. Bei RT wurde dann langsam 2-(3'-(3,7-Dimethyloctyloxy)phenyl)terephthalsäuredimethylester (75.5 g, 177 mmol), gelöst in 120 ml THF, zutropft. Anschließend wurde 4 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurde überschüssiges LiAlH<sub>4</sub> vorsichtig durch H<sub>2</sub>O-Zugabe vernichtet. Anschließend wurde halbkonzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorsichtig (10 ca. 50 ml) zugetropft. Der Ansatz war dabei sehr zähflüssig. Nach 1 h Nachrührzeit war eine klare Lösung und unten im Kolben ein grauer Niederschlag zu sehen. Die klare Lösung wurde abdekantiert und das Lösungsmittel abgezogen. Der zurückgebliebene Niederschlag wurde mit viel Wasser und Ethylacetat gerührt, nach Filtration die organische Phase abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und mit 15 der ersten organischen Phase vereinigt. Die vereinigten organischen Phasen wurden in Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser fünfmal extrahiert. Nach Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das entstehende Öl wurde mehrfach mit Hexan gerührt und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wurde so als reines hellgelbes, hochviskoses Öl (54 g, 82 %) erhalten.

20 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.50 (d; 1 H; J = 7.8 Hz; H-6), 7.34 (dd; 1 H; J<sub>1</sub> = 7.8, J<sub>2</sub> = 1.9 Hz; H-5), 7.30 (dt; 1 H; J<sub>1</sub> = 8, J<sub>2</sub> = 1 Hz; H-5'), 7.26 (d; 1 H; J = 1.9 Hz; H-3), 6.88 (m; 3 H; H-2', H-4', H-6'), 4.69, 4.59 (jeweils: s; 2 H; CH<sub>2</sub>-OH), 4.00 (m; 2 H; O-CH<sub>2</sub>), 1.97 (s; 2 H; OH), 1.82 (m; 1 H; O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 1.67-1.50 (m; 3 H; H-alkyl), 1.40-1.13 (m; 6 H; H-alkyl), 0.95 (d; 3 H; J = 7.5 Hz; CH<sub>3</sub>), 0.87 (d; 6 H; J = 25 7.6 Hz; CH<sub>3</sub>).

c) Synthese von 2,5-Bischlormethyl-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl:

Unter N<sub>2</sub> wurde 2,5-Bishydroxymethyl-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (50.7 g, 137 mmol) vorlegt und Thionylchlorid (20 ml, 274 mmol) vorsichtig zugeben. Es 30 wurde noch zweimal (nach 2 und nach 8 Stunden) jeweils 2 ml Thionylchlorid nachgegeben und der Ansatz schließlich insgesamt 20 Stunden bei

Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde vorsichtig auf wäßrige  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gegossen, und mit Ethylacetat extrahiert und schließlich wurde die organische Phase noch neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wurde das Ethylacetat abgezogen und der Ansatz im Vakuum fraktioniert destilliert. Man erhielt  
5 das Produkt (39 g, 70 %) als hochviskoses farbloses Öl (Siedepunkt:  $212^\circ\text{C}$  bei 0.67 mbar).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.54 (d; 1 H;  $J = 8.3$  Hz; H-6), 7.41 (dd; 1 H;  $J_1 = 8.2$ ,  $J_2 = 2.1$  Hz; H-5), 7.34 (d; 1 H;  $J_1 = 8$ ,  $J_2 = 1$  Hz; H-5'), 7.31 (d; 1 H;  $J = 2$  Hz; H-3), 6.94 (m; 3 H; H-2'; H-4', H-6'); 4.61, 4.52 (jeweils: s; 2 H;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 4.04 (m; 2H; O- $\text{CH}_2$ ), 1.84 (m; 1 H; O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -CH), 1.72-1.46 (m; 3 H; H-alkyl), 1.38-1.10 (m; 6  
10 H; H-alkyl), 0.94 (d; 3 H;  $J = 6.7$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 0.86 (d; 6 H;  $J = 6.9$  Hz;  $\text{CH}_3$ ).

Z4. Synthese von 2,5-Bischlormethyl-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl:

15 Die Synthese ist in WO98/25874 als Beispiel E6 beschrieben.

Z5: Synthese von 2,5-Bischlormethyl-3',4'-bis-(2-methylpropyl)biphenyl

Die Synthese ist in WO98/25874 als Beispiel E7 beschrieben.

20 Teil 2: Synthese und Charakterisierung der Polymere:

Die Zusammensetzung der Copolymere P1 bis P17 sowie V1 bis V7 wurde durch  
25 oxidativen Abbau und nachfolgende qualitative und quantitative Analyse der so zurückerhaltenen Monomereinheiten belegt. Es wurde gefunden, daß der Anteil der Monomereinheiten im Copolymer gleich dem in der Synthese eingesetzten Verhältnis der Monomere war.



P: Synthese von erfindungsgemäßen Polymeren:

Beispiel P1:

Copolymer aus 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-1,4-bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol und  
5 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxybiphenyl (Polymer  
P1):

Herstellung von Poly(2,5-(3,7-dimethyloctyloxy)-p-phenylenvinyl)co(2-(3'-(3,7-  
dimethyloctyloxy)phenyl-5-methoxy)-p-phenylenvinyl).

10 In einem trockenen 1 L Vierhalskolben mit mechanischem Teflonrührer,  
Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 590 g trockenes und O<sub>2</sub>-  
freies 1,4-Dioxan auf 99°C erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 1.95 g (4.00 mmol)  
2,5-Bis(chlormethyl)-1,4-bis(3',7'-dimethyloctyloxy)benzol und 1.75 g (4.00 mmol)  
2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxybiphenyl in 30 ml trockenem  
15 1,4-Dioxan zugesetzt. Nun wurde eine Lösung von 2.36 g (21 mmol) Kalium-tert-  
butylat in 21 ml trockenem 1,4-Dioxan innerhalb von 5 Minuten zu der intensiv  
gerührten Mischung getropft. Die Farbe veränderte sich dabei von farblos über gelb  
nach orangerot. Nach 5 Minuten wurden weitere 1.79 g (16 mmol) Kalium-tert-  
butylat, gelöst in 16 ml 1,4-Dioxan, zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei 98–  
20 100°C wurde auf 55°C abgekühlt und ein Gemisch aus 4 ml Essigsäure und 4 ml  
1,4-Dioxan wurde zugesetzt. Die nun orange Lösung wurde auf 0.85 L intensiv  
gerührtes Wasser gegossen. Das ausgefallene Polymer wurde durch Filtration durch  
einen Polypropylenfilter isoliert und im Vakuum getrocknet. Die Rohausbeute beträgt  
2.22g (5.70 mmol, 71%).

25 Das Polymer wurde unter Erhitzen auf 60°C in 250 ml THF gelöst und durch Zusatz  
von 250 ml Methanol bei 40°C gefällt. Nach Trocknen im Vakuum wurde dieser  
Schritt wiederholt. Man erhielt nach Trocknung im Vakuum 1.37 g (= 3.52 mmol,  
44%) des Polymer P1 als hell-orange Fasern.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.8–6.6 (br. m, 6 H); 4.2–3.6 (br. m, 4.5 H);  
30 2.87 (br. s, Bisbenzyl); 2.0–0.9 (br. m, 15 H); 0.85, 0.84 (2 s, 13.5 H). Das <sup>1</sup>H NMR

Spektrum von Polymer P1 ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Durch Integration des Signals bei 2.87 ppm errechnet sich der Gehalt an TBB-Gruppen zu 1.4 %.

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard:  $M_w = 1.35 \times 10^6$  g/mol,  $M_n = 1.27 \times 10^5$  g/mol.

#### Beispiel P2:

Copolymer aus 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Polymer P2):

Herstellung von Poly(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-5-methoxy)-*p*-phenylenvinylen)co(2-(3',4'-bis(2-methylpropyloxy))phenyl)-*p*-phenylenvinylen).

In einem ausgeheizten 6 L Vierhalskolben mit mechanischem Teflonrührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 3400 ml trockenes und O<sub>2</sub>-freies 1,4-Dioxan auf 99°C erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 12.45 g (28.5 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. E2) und 11.25 g (28.5 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Bsp. Z5) in 50 g trockenem 1,4-Dioxan zugesetzt. Nun wurde eine Lösung von 16.6g (148 mmol) Kalium-tert-butylat in 148 ml trockenem 1,4-Dioxan innerhalb von 5 Minuten zu der intensiv gerührten Mischung getropft. Die Farbe veränderte sich dabei von farblos über gelb nach gelb-orange. Nach 5 Minuten wurden weitere 15.4g (137 mmol) Kalium-tert-butylat, gelöst in 140 ml 1,4-Dioxan, zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei 98–100°C wurde auf 50°C abgekühlt und ein Gemisch aus 33 ml Essigsäure und 35 ml 1,4-Dioxan wurde zugesetzt. Die nun orange Lösung wurde auf 3.8 L intensiv gerührtes Wasser gegossen. Das ausgefallene fasrige Polymer wurde durch Filtration durch einen Polypropylenfilter isoliert, zweimal mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Rohausbeute lag bei 15.33 g (78%).

Das Polymer wurde unter Erhitzen auf 60°C in 1.7 L THF gelöst und durch Zusatz der gleichen Menge Methanol bei 40°C gefällt. Nach Waschen mit Methanol und

Trocknen im Vakuum wurde dieser Schritt wiederholt (1.2 L THF/1.2 L Methanol).

Man erhielt nach Trocknung im Vakuum 8.68 g (= 25.3 mmol, 44%) des Polymer P2 als gelb-orange Fasern.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.7–6.5 (br. m, 8 H; H<sub>arom</sub>, Olefin-H); 4.2–3.6 (br. m, 4.5 H; OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>); 2.8–2.7 ppm (br. m, Bisbenzyl), 2.1–0.6 (br. m, 19H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 2.8–2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 4.8%. Das <sup>1</sup>H NMR Spektrum von Polymer P2 ist in Abbildung 2 wiedergegeben.

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: M<sub>w</sub> = 1.5×10<sup>6</sup> g/mol, M<sub>n</sub> = 2.8×10<sup>5</sup> g/mol.

#### Beispiel P3:

Copolymer aus 75% 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Polymer P3):

Herstellung von Poly(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy)phenyl)-p-phenylenvinylen)co(2-(3',4'-bis(2-methylpropyloxy))phenyl)-p-phenylenvinylen).

Analog Beispiel P2 wurden 2.62 g (6.00 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 0.79 g (2.00 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl in 540 ml trockenem 1,4-Dioxan polymerisiert. Nach zweimaliger Umfällung aus THF/MeOH erhielt man 1.30 g (= 46%) des Polymers P3 als feines oranges Pulver.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.7–6.5 (br. m, 8 H; H<sub>arom</sub>, Olefin-H); 4.2–3.7 (br. m, 4.75 H; OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>); 2.8–2.7 ppm (br, Bisbenzyl), 2.1–0.6 (br. m, 17.75 H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 2.8–2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 1.8%

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 50°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard:  $M_w = 1.2 \times 10^6$  g/mol,  $M_n = 1.8 \times 10^5$  g/mol.

5 Beispiel P4:

Copolymer aus 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-1,4-bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol und 75% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxybiphenyl (Polymer P4):

10 Herstellung von Poly(2,5-(3,7-dimethyloctyloxy)-p-phenylenvinyl)co(2-(4'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl-5-methoxy)-p-phenylenvinyl).

Analog Beispiel P1 wurden 0.97 g (2.00 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-1,4-bis(3',7'-dimethyloctyloxy)benzol und 2.62 g (6.00 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxybiphenyl in 590 g 1,4-Dioxan polymerisiert. Die  
15 Reinigung wurde durch zweimaliges Lösen in 300 ml Chlorbenzol (110°) und Fällern mit Ethylenglycol bewerkstelligt. Man erhielt 1.50 g (50%) Polymer P4 als orange Flocken.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 363K): δ (ppm) = 8.0–6.8 (br. m, 6.5 H; H<sub>arom</sub>, H<sub>Olefin</sub>);  
20 4.4–3.7 (br. m, 4.75 H, OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>); 2.7 (br. s, Bisbenzyl); 2.0–0.9 (br. m, 23.75 H).  
Die Integration des Signals bei 2.7 ppm ergab einen TBB Gehalt von 1.0%.

Beispiel P5:

Quarternäres Copolymer aus 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol, 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-1,4-bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol, 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Polymer P5):  
Herstellung von Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-p-phenylenvinyl)co(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)co(2,5-bis(3,7-dimethyloctyloxy)-p-phenylenvinyl)co(5-methoxy-2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)  
30

In einem trockenen 1 L Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 600 g trockenes und O<sub>2</sub>-freies 1,4-Dioxan vorgelegt und unter Rühren auf 98°C erhitzt. Dann wurden (723 mg) 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol, (975 mg) 2,5-Bis(chlormethyl)-1,4-bis(3,7-dimethyloctyloxy)benzol, (815 mg) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und (875 mg) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (je 2 mmol), gelöst in 50 ml trockenem 1,4-Dioxan, zugesetzt. Dann wurde eine Lösung von 2.36 g (21 mmol) Kalium-tert-butylat in 21 ml trockenem 1,4-Dioxan innerhalb von 5 Minuten zu der intensiv gerührten Mischung getropft. Die Viskosität der Lösung nahm leicht zu. Nach 5 Minuten Rühren bei 98°C wurden nochmals 1.79 g (16 mmol, 2.0 eq) Kalium-tert-butylat in 16 ml 1,4-Dioxan innerhalb von einer Minute zugesetzt. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei 97°–98°C wurde auf 45°C abgekühlt und ein Gemisch aus 2.2 ml Essigsäure und 2.2 ml 1,4-Dioxan wurden zugesetzt. Das Polymer wurde nach 20 Minuten Nachrühren durch Zusetzen der Reaktionslösung zu 1 L intensiv gerührtem Wasser ausgefällt. Das so erhaltene Polymer wurde abfiltriert und zweimal mit je 100 ml Methanol gewaschen. Nach Vakuumtrocknung bei Raumtemperatur wurden 1.71 rohes Polymer erhalten.

Das Rohprodukt wurde unter Erhitzen auf 60°C in 200 ml THF gelöst und durch Zusatz von 200 mL Methanol gefällt. Nach Trocknen im Vakuum und Waschen mit 100 ml Methanol wurde dieser Schritt wiederholt (200 ml THF/200 ml Methanol). Man erhielt nach zweitägiger Trocknung im Vakuum 1.13 g (= 3.2 mmol, 40 %) des Polymer P5 als hell-orange Fasern.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.9–6.6 (br. m; ca 9 H); 4.2–3.7 (br. s, 4 H); 2.9–2.8 (br. m, Bisbenzyl); 1.9–0.8 (br. m, ca. 19 H). Die Integration des Signals bei 2.9–2.8 ppm ergab einen TBB Gehalt von 4.7 ppm.

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: Mw = 1.0×10<sup>6</sup> g/mol, Mn = 1.9×10<sup>5</sup> g/mol.

## Beispiel P6:

Copolymer aus 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl und 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Polymer P6):

Herstellung von Poly[2-(3',4'-bis(2-methylpropyloxy))-phenyl-*p*-phenylenvinylen]co[2-(3',4'-bis(2-methylpropyloxy)phenyl)-5-methoxy-*p*-phenylenvinylen].

Analog Beispiel P2 wurden 11.42 g (28.9 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Bsp. Z5) und 12.28 g (28.9 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Bsp. E3) in 3400 ml trockenem 1,4-Dioxan polymerisiert. Nach zweimaliger Umfällung aus THF/MeOH erhielt man 10.5 g (= 53%) des Polymers P6 als gelbe Fasern.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.6–6.5 (br. m, 7.5 H; H<sub>arom</sub>, Olefin-H); 4.1–3.7 (br. m, 5.5 H; OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>); 2.8–2.7 ppm (br. m, Bisbenzyl), 2.1 (br. s, 2H, CH), 1.2–0.8 (br. m, 12 H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 2.8–2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 4.4%)

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 50°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: M<sub>w</sub> = 1.1×10<sup>6</sup> g/mol, M<sub>n</sub> = 2.5×10<sup>5</sup> g/mol.

## Beispiel P7:

Copolymer aus 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Polymer P7):

Herstellung von Poly[2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy))phenyl-5-methoxy-*p*-phenylenvinylen]co[2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy))-phenyl-*p*-phenylenvinylen].

Analog Beispiel P2 wurden 12.45 g (28.5 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. E2) und 11.60 g (28.5 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. Z3) in 3400 ml trockenem

1,4-Dioxan bei 98°C polymerisiert. Nach zweimaliger Umfällung aus THF/MeOH erhielt man 8.7 g (= 44%) des Polymers P7 als gelbe Fasern.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.8–6.5 (br. m, 8.5 H; H<sub>arom</sub>, Olefin-H); 4.1–3.6 (br. m, 3.5 H; OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>); 3.0–2.7 ppm (br. m, Bisbenzyl); 1.9–0.8 (br. m, 19 H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 3.0–2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 4.6%)

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 50°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: M<sub>w</sub> = 1.0×10<sup>6</sup> g/mol, M<sub>n</sub> = 2.4×10<sup>5</sup> g/mol.

#### Beispiel P8:

Copolymer aus 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Polymer P8):

Herstellung von Poly[(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy))phenyl-*p*-phenylenvinylen)co(2-(3',4'-bis(2-methylpropyloxy))phenyl-5-methoxy-*p*-phenylenvinylen)].

Analog Beispiel P2 wurden 11.60 g (28.5 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. Z3) und 12.11 g (28.5 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Bsp. E3) in 3400 ml trockenem 1,4-Dioxan bei 99°C polymerisiert. Nach zweimaliger Umfällung aus THF/MeOH erhielt man 8.13 g (= 42%) des Polymers P8 als feine Polymerfasern.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.9–6.6 (br. m, 8 H; H<sub>arom</sub>, Olefin-H); 4.1–3.6 (br. m, 4.5 H; OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>); 2.9–2.6 ppm (br. m, Bisbenzyl); 2.13 (br. s, 1H, CH); 1.9–0.8 (br. m, 15.5 H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 2.9–2.6 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 5.0%)

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 50°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: M<sub>w</sub> = 1.3×10<sup>6</sup> g/mol, M<sub>n</sub> = 2.3×10<sup>5</sup> g/mol.

## Beispiel P9:

Copolymer aus 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-4-fluor-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Polymer P9):

Herstellung von Poly[(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy))phenyl-*p*-phenylenvinylen)co(2-(3',4'-bis(2-methylpropyloxy))phenyl-5-fluor-*p*-phenylenvinylen)].

Analog Beispiel P2 wurden 5.80 g (14.23 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. Z3) und 5.88 g (14.23 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-fluor-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Bsp. E7) in 3200 ml trockenem 1,4-Dioxan bei 98°C polymerisiert. Nach zweimaliger Umfällung aus THF/MeOH erhielt man 8.13 g (= 42%) des Polymers P9 als gelbes Pulver.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.0–6.6 (br. m, 8 H; H<sub>arom</sub>, Olefin-H); 4.2–3.6 (br. m, 3 H; OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>); 3.0–2.6 ppm (br. m, Bisbenzyl); 2.1 (br. s, 1H, CH); 1.9–0.8 (br. m, 15.5 H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 3.0–2.6 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 8.5%)

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 50°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: M<sub>w</sub> = 9.5×10<sup>5</sup> g/mol, M<sub>n</sub> = 1.1 ×10<sup>5</sup> g/mol.

## Beispiel P10:

Copolymer aus 40% 2,5-Bis(chlormethyl)-4-chloro-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 60% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Polymer P10):

Herstellung von Poly[(2-(4'-(3,7-dimethyloctyloxy))phenyl)-5-chloro-*p*-phenylenvinylen)co(2-(3',4'-bis(2-methylpropyloxy))phenyl-*p*-phenylenvinylen)].

Analog Beispiel P2 wurden 2.83 g (6.4 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-chloro-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. E8) und 3.79 g (9.6 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Bsp. Z5) in 1100 ml trockenem 1,4-Dioxan bei 98°C polymerisiert. Nach zweimaliger Umfällung aus Chlorbenzol/MeOH erhielt man 1.6 g (= 42%) des Polymers P10 als gelbes Pulver.



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.0–6.6 (br. m, 8 H;  $\text{H}_{\text{arom}}$ , Olefin-H); 4.1–3.6 (br. m, 3.2 H;  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OCH}_2$ ); 3.0–2.7 ppm (br. m, Bisbenzyl); 2.2 (br. s, 1H, CH); 1.9–0.8 (br. m, 15 H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 3.0–2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 9.5%.

#### Beispiel P11:

Copolymer aus 50 % 1,4-Bis(chlormethyl)-2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxybenzol, 30% 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 20% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Polymer P11):

Herstellung von Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-p-phenylenvinyl]co[2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-5-methoxy-p-phenylenvinyl]co[2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy))-phenyl-p-phenylenvinyl].

Analog Beispiel P2 wurden 7.47 g (28.5 mmol) 1,4-Bis(chlormethyl)-2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxybenzol (Bsp. Z1), 6.22 g (17.1 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. E2) und 4.64 g (11.4 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. Z3) in 3450 ml trockenem 1,4-Dioxan bei 98–100°C polymerisiert. Nach zweimaliger Umfällung aus THF/MeOH erhielt man 7.9 g (= 43%) des Polymers P11 als orange-rote Fasern.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.7–6.4 (br. m, 6.2 H;  $\text{H}_{\text{arom}}$ , Olefin-H); 4.1–3.6 (br. m, 4.4 H;  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OCH}_2$ ); 3.0–2.8 ppm (br. m, Bisbenzyl); 1.9–0.8 (br. m, 19 H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 3.0–2.8 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 3.3%.

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 50°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard:  $M_w = 1.0 \times 10^6$  g/mol,  $M_n = 2.4 \times 10^5$  g/mol.

## Beispiel P12:

Copolymer aus 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl, 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl, 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl und 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Polymer P12):

Analog Beispiel P2 wurden 5.80 g (14.2 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. Z3), 6.22 g (14.2 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. E2), 6.05 g (14.2 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Bsp. E3) und 5.63 g (14.2 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Bsp. Z5) in 3400 ml trockenem 1,4-Dioxan bei 99°C polymerisiert. Nach Neutralisation, Fällung und zweimaliger Umfällung aus THF/MeOH erhielt man 9.12 g (47%) des Polymers P12 als feine gelbe Fasern.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.7–6.5 (br. m, 8 H;  $\text{H}_{\text{arom}}$ , Olefin-H); 4.1–3.6 (br. m, 4.5 H;  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OCH}_2$ ); 2.9–2.6 ppm (br. m, Bisbenzyl); 2.14 (br. s, 1H, CH); 1.9–0.8 (br. m, 15.5 H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 2.9–2.6 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 6.0%.

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 50°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard:  $M_w = 1.1 \times 10^6$  g/mol,  $M_n = 1.8 \times 10^5$  g/mol.

## Beispiel P13:

Copolymer aus 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 50% von 2,5-Bischlormethyl-4-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl (Polymer P13):

Herstellung von Poly[(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy))phenyl-*p*-phenylenvinylen)co(2-phenyl-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-*p*-phenylenvinylen)].

Analog Beispiel P2 wurden 8.85 g (21.7 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. Z3) und 8.85 g (21.7 mmol) 2,5-Bischlormethyl-4-

(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl (Bsp. E9) in 2250 g trockenem 1,4-Dioxan bei 99°C polymerisiert. Nach zweimaliger Umfällung aus THF/MeOH erhielt man 7.6 g (= 52%) des Polymers P13 als gelbes Pulver.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.7–6.6 (br. m, 9 H; H<sub>arom</sub>, Olefin-H); 4.4–3.6 (br. m, 2 H; OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>); 2.9–2.6 ppm (br. m, Bisbenzyl); 1.9–0.8 (br. m, 19 H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 2.9–2.6 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 7.0%.

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 50°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: M<sub>w</sub> = 1.1×10<sup>6</sup> g/mol, M<sub>n</sub> = 1.3×10<sup>5</sup> g/mol.

#### Beispiel P14:

Copolymer aus 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl und 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-fluor-biphenyl (Polymer P14): Herstellung von Poly[(2-(3',4'-bis(2-methylpropyloxy)phenyl)-*p*-phenylenvinylen)co(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy))phenyl-5-fluor-*p*-phenylenvinylen)].

Analog Beispiel P2 wurden 3.26 g (8.25 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Bsp. Z5) und 3.51 g (8.25 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-fluor-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Bsp. E6) in 1000 ml trockenem 1,4-Dioxan bei 98°C polymerisiert. Nach zweimaliger Umfällung aus THF/MeOH erhielt man 3.3 g (= 59%) des Polymers P14 als gelbes Pulver.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.9–6.5 (br. m, 8 H; H<sub>arom</sub>, Olefin-H); 4.2–3.5 (br. m, 3 H; OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>); 2.9–2.5 ppm (br. s, Bisbenzyl); 2.2–0.8 (br. m, 16.5 H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 2.9–2.5 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 8.5%.

<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 120 (br. m); durch interne Referenz (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>) konnte bestimmt werden, daß der Anteil der Fluor-haltigen Gruppen 50% beträgt.

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 50°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard:  $M_w = 1.05 \times 10^6$  g/mol,  $M_n = 1.9 \times 10^5$  g/mol.

5 Beispiel P15:

Copolymer aus 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 50% von 2,5-Bischlormethyl-4,2',5'-trimethoxybiphenyl (Polymer P15):

Herstellung von Poly[(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy))phenyl)-*p*-phenylenvinylen)co(2-(2',5'-dimethoxy)phenyl)-5-methoxy-*p*-phenylenvinylen].

10 Analog Beispiel P2 wurden 3.36 g (8.25 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. Z3) und 2.82 g (8.25 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4,2',5'-trimethoxybiphenyl (Bsp. E4) in 1000 ml trockenem 1,4-Dioxan bei 98–100°C polymerisiert. Nach zweimaliger Umfällung aus THF/MeOH erhielt man 1.95 g (= 54%) des Polymers P15 als gelbes Pulver.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.6–6.6 (br. m, 8 H;  $H_{\text{arom}}$ , Olefin-H); 4.4–3.6 (br. m, 5.5 H;  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OCH}_2$ ); 2.9–2.6 ppm (br. s, Bisbenzyl); 2.0–0.8 (br. m, 9.5 H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 2.9–2.6 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 5.5%.

$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 116 (br. s); durch interne Referenz ( $\text{C}_6\text{F}_6$ ) konnte bestimmt werden, daß der Anteil der Fluor-haltigen Gruppen 50% beträgt. GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 50°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard:  $M_w = 1.0 \times 10^6$  g/mol,  $M_n = 1.9 \times 10^5$  g/mol.

Beispiel P16:

Copolymer aus 30% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl, 30% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl und 40% 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-2',5'-dimethylbiphenyl (Polymer P16)

Analog Beispiel P2 wurden 6.96 g (16.6 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. Z3), 6.75 (16.6 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Bsp. Z5) und 7.04 g (22.1 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-2',5'-dimethylbiphenyl (Bsp. E5) in 3400 ml trockenem 1,4-Dioxan bei 98°C polymerisiert. Nach zweimaliger Umfällung aus THF/MeOH erhielt man 6.70 g (= 40%) des Polymers P16 als grün-gelbe Fasern.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.8–6.6 (br. m, 7.9 H; H<sub>arom</sub>, Olefin-H); 4.2–3.6 (br. m, 3 H; OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>); 2.9–2.7 ppm (br. s, Bisbenzyl); 2.4–0.8 (br. m, 12.3 H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 2.9–2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 4.0%.

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 50°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: M<sub>w</sub> = 1.2×10<sup>6</sup> g/mol, M<sub>n</sub> = 2.7×10<sup>5</sup> g/mol.

#### Beispiel P17:

Copolymer aus 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3',5'-bisfluorbiphenyl (Polymer P9):

Herstellung von Poly[(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy))phenyl)-*p*-phenylenvinyl)co(2-3',5'-difluorphenyl-5-methoxy-*p*-phenylenvinyl)].

Analog Beispiel P2 wurden 4.27 g (10.5 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Bsp. Z3) und 3.35 g (10.5 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3',5'-bisfluorbiphenyl (Bsp. E10) in 2500 ml trockenem 1,4-Dioxan bei 98°C polymerisiert. Nach zweimaliger Umfällung aus THF/MeOH erhielt man 2.99 g (= 49%) des Polymers P9 als gelbes Pulver.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.1–6.6 (br. m, 8 H; H<sub>arom</sub>, Olefin-H); 4.2–3.6 (br. m, 2.5 H; OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>); 3.0–2.6 ppm (br. s, Bisbenzyl); 2.1 (br. s, 1H, CH); 1.9–0.8 (br. m, 9.5 H; aliph. H).

Durch die Integration des Signals bei 3.0–2.6 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 4.5%.

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 50°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard:  $M_w = 9 \times 10^5$  g/mol,  $M_n = 1.8 \times 10^5$  g/mol.

V. Synthese von nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispielen:

Beispiel V1:

Copolymer aus 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol und 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Polymer V1):

Herstellung von Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-p-phenylenvinyl)co-(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl).

In einem trockenen 6 L Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 3.5 L trockenes und O<sub>2</sub>-freies 1,4-Dioxan vorgelegt und unter Rühren auf 95°C erhitzt. Dann wurden 9.00 g (24.9 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol und 10.13 g (24.9 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl, gelöst in 30 ml trockenem 1,4-Dioxan, zugesetzt. Nun wurde eine Lösung von 13.97 g (124.5 mmol, 2.5 eq) Kalium-*tert*-butylat in 125 ml trockenem 1,4-Dioxan innerhalb von 5 Minuten zu der intensiv gerührten Mischung getropft. Die Farbe veränderte sich dabei von farblos über gelb nach orangerot. Nach 5 Minuten Rühren bei 95–96°C wurde nochmals dieselbe Menge (13.97 g, 124.5 mmol, 2.5 eq) Kalium-*tert*-butylat in 125 ml 1,4-Dioxan innerhalb von einer Minute zugesetzt. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei 95–97°C wurde auf 55°C abgekühlt und ein Gemisch aus 30 ml Essigsäure und 30 ml 1,4-Dioxan zugesetzt. Zu der nun hell-orangen Lösung wurden unter intensivem Rühren 1.8 L Wasser innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und zweimal mit je 100 ml Methanol gewaschen. Nach Vakuumtrocknung wurden 14.1 g rohes Polymer erhalten.

Das Rohprodukt wurde unter Erhitzen auf 60°C in 1.8 L THF gelöst und durch Zusatz von 2 L Methanol gefällt. Nach Trocknen im Vakuum und Waschen mit 200 ml Methanol wurde dieser Schritt wiederholt. Man erhielt nach zweitägiger

Trocknung im Vakuum 10.80 g (= 34.7 mmol, 70%) des Polymer V1 als hell-orange Fasern.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (ppm) = 7.9–6.6 (br. m; 6.5 H); 4.2–3.6 (br. m, 3.5 H); 3.0–2.6 (br. M; 7.2% Bisbenzyl); 2.0–0.95 (br. m, 10H); 0.86, 0.84 (2 s, 9H).

5 GPC: THF + 0.25% Oxalsäure; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard:  $M_w = 7.4 \times 10^5$  g/mol,  $M_n = 7 \times 10^4$  g/mol.

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Polymer V1 ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

#### 10 Beispiel V2:

Copolymer aus 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)biphenyl (Polymer V2):

Herstellung von Poly(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-p-phenylenvinylen)co(2-(3',4'-2-methylpropyloxy)phenyl)-p-phenylenvinylen).

15 In einem ausgeheizten 1 L Vierhalskolben mit mechanischem Teflonrührer, Intensivkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 600 ml trockenes 1,4-Dioxan vorgelegt, durch 15 minütiges Durchleiten von  $\text{N}_2$  wurde entgast und dann wurde unter Rühren zum gelinden Rückfluß (99°C) erhitzt. Anschließend  
20 wurden 1.63 g (4.00 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 1.58 g (4.00 mmol), gelöst in 20 ml trockenem 1,4-Dioxan, zugesetzt. Nun wurde eine Lösung von 2.36 g (21 mmol, 2.6 eq) Kalium-tert-butylat in 21 ml getrocknetem 1,4-Dioxan innerhalb von 5 Minuten zu der intensiv gerührten Mischung getropft. Während der Zugabe der Base wurde folgender Farbumschlag  
25 beobachtet: farblos–gelb–gelbgrün. Nach weiteren 5 Minuten Rühren bei dieser Temperatur wurden nochmals 1.80 g (16 mmol, 2.0 eq) Kalium-tert-butylat in 16 ml trockenem 1,4-Dioxan innerhalb von einer Minute zugesetzt. Die Temperatur wurde weitere 2 Stunden bei 98–99°C gehalten; nach dieser Zeit wurde auf 45°C abgekühlt und ein Gemisch aus 2.5 ml Essigsäure und 2.5 ml 1,4-Dioxan wurde zugesetzt. Die  
30 Farbe der Reaktionsmischung hellt sich dabei etwas auf und die Viskosität stieg. Nach 20 Minuten Rühren wurde die Reaktionsmischung auf 0.65 L intensiv

gerührtes Wasser gegossen. Es wurde mit 100 ml Methanol versetzt und noch 20 Minuten gerührt. Nach Filtration über einen Polypropylenrundfilter, zweimaligem Nachwaschen mit Methanol und Vakuumtrocknung erhält man 1.30 g (3.93 mmol, 49%) rohes Polymer als gelbe Fasern.

5

Nach Trocknung im Vakuum bei Raumtemperatur erfolgt die Reinigung durch zweimaliges Lösen in je 100 ml THF und Ausfällen mit je 100 ml Methanol. Nach Trocknen erhielt man 0.99 g (3.00 mmol, 38%) Polymer V2 als gelbe Fasern.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.8–6.5, darunter br. s bei 6.9 (br. m; 8.8 H); 4.0 (br. s, 1.6 H); 3.0–2.6 ppm (br. m, 12% Bisbenzyl); 2.3 (br. s, 0.6 H, CH<sub>3</sub>); 2.0 (br. s, 0.6 H, CH<sub>3</sub>); 1.8, 1.65, 1.55, 1.3, 1.15 (5 x s, zus. 8 H; alkyl-H); 0.91, 0.85 (2 x s, 7.2H; 3 x CH<sub>3</sub>).

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: M<sub>w</sub> = 1.8×10<sup>6</sup> g/mol, M<sub>n</sub> = 3.9×10<sup>5</sup> g/mol.

15

Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Polymer V2 ist in Abbildung 2 wiedergegeben.

#### Beispiel V3:

Copolymer aus 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol und 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Polymer V3): Herstellung von Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-*p*-phenylenvinylen) co-(2-(4'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-*p*-phenylenvinylen).

20

In einem trockenen 6 L Vierhalskolben mit mechanischem Teflonrührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 3400 ml trockenes und O<sub>2</sub>-freies 1,4-Dioxan auf 97°C erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 8.44 g (23.35 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3',7'-dimethyloctyloxy)benzol und 9.52 g (23.35 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl in 50 ml trockenem 1,4-Dioxan zugesetzt. Nun wurde eine Lösung von 13.10 g (117 mmol) Kalium-tert.-butylat in 117 ml trockenem 1,4-Dioxan innerhalb von 5 Minuten zu der intensiv gerührten Mischung getropft. Die Farbe veränderte sich dabei von farblos

25

30



über gelb nach orangerot. Nach 5 Minuten wurden weitere 10.48 g (93 mmol) Kalium-tert-butylat, gelöst in 93 ml 1,4-Dioxan, zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei 95–97°C wurde auf 45°C abgekühlt und ein Gemisch aus 19 ml Essigsäure und 20 ml 1,4-Dioxan zugesetzt. Die nun orange Lösung wurde auf 4 L intensiv gerührtes Wasser gegossen. Das ausgefallene Polymer wurde durch Filtration durch einen Polypropylenfilter isoliert und im Vakuum getrocknet. Die Rohausbeute betrug 12.65 g (40.6 mmol, 87%).

Das Polymer wurde unter Erhitzen auf 60°C in 1690 ml THF gelöst und durch Zusatz von 1700 ml Methanol bei 40°C gefällt. Nach Trocknen im Vakuum wurde dieser Schritt wiederholt. Man erhielt nach Trocknung im Vakuum 7.10 g (= 22.79 mmol, 49 %) des Polymers V3 als hell-orange Fasern.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.9–6.9 (br. m, 6.5 H); 4.2–3.6 (br. m, 3.5 H); 2.9–2.6 (br. m, 7% Bisbenzyl); 2.0–0.9 (br. m, 10H); 0.89, 0.86 (2 s, 9H).

GPC: THF + 0.25% Oxalsäure; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard:  $M_w = 1.5 \times 10^6$  g/mol,  $M_n = 2.8 \times 10^5$  g/mol.

#### Beispiel V4:

Quaternäres Copolymer aus 2% 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol, 13% 2,5-Bis(chlormethyl)-2',5'-dimethylbiphenyl, 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 60% 2,5-Bis(chlormethyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Polymer V4):

Herstellung von Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-p-phenylenvinyl)co(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)phenylenvinyl)co(2-(4'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)co(2-(2',5'-dimethyl)phenyl)-p-phenylenvinyl).

In einem trockenen 6 L Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 3.55 kg (3.40 L) trockenes und  $\text{O}_2$ -freies 1,4-Dioxan vorgelegt und unter Rühren auf 98°C erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 240 mg (0.66 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-

dimethyloctyloxy)benzol, 3.38 g (8.29 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl, 8.11 g (19.9 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl und 1.20 g (4.31 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-2',5'-dimethylbiphenyl, gelöst in 50 ml trockenem 1,4-Dioxan, zugesetzt. Dann wurde eine  
5 Lösung von 9.30 g (82.9 mmol, 2.6 eq) Kalium-tert-butylat in 83 ml trockenem 1,4-Dioxan innerhalb von 5 Minuten zu der intensiv gerührten Mischung getropft. Die Viskosität der Lösung nahm leicht zu. Nach 5 Minuten Rühren bei 98°C wurden nochmals 7.44 g (66.3 mmol, 2.0 eq) Kalium-tert-butylat in 66 ml 1,4-Dioxan innerhalb von einer Minute zugesetzt. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bei 97°–  
10 98°C wurde auf 45°C abgekühlt und ein Gemisch aus 19.1 ml Essigsäure und 20 ml 1,4-Dioxan wurden zugesetzt. Das Polymer wurde nach 20 Minuten Nachrühren durch Zusetzen der Reaktionslösung zu 4 L intensiv gerührtem Wasser ausgefällt. Das so erhaltene Polymer wurde abfiltriert und zweimal mit je 300 ml Methanol gewaschen. Nach Vakuumtrocknung bei Raumtemperatur wurden 10.40 g (32.8  
15 mmol, 99%) rohes Polymer erhalten.

Das Rohprodukt wurde unter Erhitzen auf 60°C in 1390 ml THF gelöst und durch Zusatz von 1.4 L Methanol gefällt. Nach Trocknen im Vakuum und Waschen mit 100 ml Methanol wurde dieser Schritt wiederholt (800 ml THF/800 ml Methanol). Man  
20 erhielt nach zweitägiger Trocknung im Vakuum 7.90 g (= 24.9 mmol, 75 %) des Polymer V4 als hell-orange Fasern.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.9–6.6 (br. m; ca 9 H); 4.0 (br. s, ca. 2 H); 2.9–2.6 (br. m, 12% Bisbenzyl); 2.4, 2.1 (2 x br. s, 2 x je H); 1.9–0.8 (br. m, ca. 19 H).  
GPC: THF + 0.25% Oxalsäure; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000  
25 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: M<sub>w</sub> = 7.8×10<sup>5</sup> g/mol, M<sub>n</sub> = 1.9×10<sup>5</sup> g/mol.

#### Beispiel V5:

Copolymer aus 82% 2,5-Bis(chlormethyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxybenzol  
30 und 18% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxybiphenyl (Polymer V5):

Herstellung von Poly(2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-p-phenylenvinyl)co(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-5-methoxy-p-phenylenvinyl).

In einem trockenen 1 L Vierhalskolben mit mechanischem Teflonrührer,  
5 Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden 540 ml trockenes und  
O<sub>2</sub>-freies 1,4-Dioxan auf 98°C erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 2.37 g  
(6.56 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxybenzol und  
0.630 g (1.44 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-  
methoxybiphenyl in 10 ml trockenem 1,4-Dioxan zugesetzt. Nun wurde eine Lösung  
10 von 2.47 g (22 mmol) Kalium-tert-butylat in 22 ml trockenem 1,4-Dioxan innerhalb  
von 5 Minuten zu der intensiv gerührten Mischung getropft. Die Farbe veränderte  
sich dabei von farblos über gelb nach orangerot. Nach 5 Minuten wurden weitere  
2,47 g (22 mmol) Kalium-tert-butylat, gelöst in 22 ml 1,4-Dioxan, zugegeben. Nach 2  
Stunden Rühren bei 98–99°C wurde auf 42°C abgekühlt. Ein Gemisch aus 6 ml  
15 Essigsäure und 6 ml 1,4-Dioxan wurde nun zugesetzt. Die orange trübe Lösung  
wurde auf 0.6 L intensiv gerührtes Wasser gegossen. Das flockig ausgefallene  
Polymer wurde durch Filtration durch einen Polypropylenfilter isoliert und im Vakuum  
getrocknet. Die Rohausbeute betrug 2.46 g (6.56 mmol, 82%).

Das Polymer wurde unter Erhitzen auf Rückfluß in 330 ml THF gelöst. Es wurde  
20 durch Zutropfen von 350 ml Methanol gefällt. Nach Trocknen im Vakuum wurde in  
300 ml THF gelöst und durch Zugabe von 300 ml Methanol gefällt. Man erhielt nach  
Waschen mit Methanol und Trocknung im Vakuum 1.62 g (= 4.32 mmol, 54%) von  
Polymer V5 als orange Fasern.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.9–6.5 (br. m, 4.7 H); 4.4–3.6 (br. m, 5 H);  
25 3.0–2.7 (br. m, 3.5% Bisbenzyl); 2.0–0.7 (br. m, 19 H).

Aufgrund der Neigung von Polymer V5 zur Gelbildung konnte keine GPC Messung  
vorgenommen werden.

Beispiel V6:

30 Polymerisation von 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (Polymer  
V6) durch Dehydrohalogenierung:

Herstellung von Poly[2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-*p*-phenylenvinylen].

In einer trockenen Reaktionsapparatur (2 L Vierhalsrundkolben mit Rückflußkühler, mechanischem Rührer, Tropftrichter und Thermometer) wurden 640 g (619 ml) trockenes 1,4-Dioxan vorgelegt und durch 15 minütiges Durchleiten von N<sub>2</sub> entgast. Nach Umstellen auf N<sub>2</sub>-Überlagerung wurde auf 98°C erhitzt. Nun wurden 3.26 g (8.00 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)biphenyl (gelöst in 30 ml trockenem 1,4-Dioxan) der siedenden Lösung zugesetzt. Eine Lösung von 2.33 g (20.8 mmol, 2.6 eq) Kalium-*tert*-butylat in 21 ml trockenem 1,4-Dioxan wurde innerhalb von 5 Minuten zugetropft; die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich dabei von farblos nach grün. Nach 5 Minuten wurden weitere 1.8 g (16 mmol, 2 eq) Kalium-*tert*-butylat (gelöst in 18 ml trockenem 1,4-Dioxan) innerhalb von einer Minute zugesetzt. Es wurde weitere 2 Stunden bei 98°C gerührt. Die Farbe veränderte sich dabei von grün nach gelb-grün. Die Reaktionslösung wurde auf 50°C abgekühlt und mit einem Gemisch aus 3 ml Essigsäure und 3 ml 1,4-Dioxan versetzt. Es wurde weitere 20 Minuten gerührt und dann unter intensivem Rühren auf 700 ml Wasser gegossen. Nach Zugabe von 100 ml Methanol wurde das Polymer (feine grüne Fasern) durch einen Polypropylen Rundfilter abgesaugt, mit 100 ml Methanol/Wasser 1:1 und dann mit 100 ml reinem Methanol gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum bei Raumtemperatur wurden 2.60 g (7.77 mmol, 97%) rohes Polymer V6 erhalten.

Die Reinigung erfolgte durch Auflösen des Polymers in 300 ml THF (60°C), Abkühlen auf 30°C und Fällung durch Zutropfen von 300 ml Methanol. Nach Waschen mit 100 ml Methanol wurde bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Diese Prozedur wurde noch zweimal mit je 260 ml THF/260 ml Methanol wiederholt. Es wurden 1.85 g (5.53 mmol, 69%) von Polymer V6 als grün fluoreszenszierendes faserförmiges Polymer erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (ppm) = 7.85–7.02 (br. m, 7 H; H<sub>arom</sub>); 6.92, 6.67 (br. s, zus. 2H; Olefin-H) 3.99 (br. s, 2 H; OCH<sub>2</sub>); 1.82 (br. s, 1H; aliph. H); 1.72–1.45 (m, 3H); 1.40–1.08 (m, 6H), 0.91 (s, 3H; CH<sub>3</sub>); 0.85 (s, 3H; CH<sub>3</sub>); 0.83 (s, 3H; CH<sub>3</sub>).

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard:  $M_w = 6.3 \times 10^5$  g/mol,  $M_n = 6.8 \times 10^4$  g/mol.

5 Beispiel V7: Homopolymerisation von 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3',7'-dimethyloctyloxy)benzol (Polymer V7):

Herstellung von Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-*p*-phenylenvinylen).

Ein 4 L Vierhalskolben mit mechanischem (Teflon)Rührer, Rückflußkühler,  
10 Thermometer und Tropftrichter wurde ausgeheizt (Heißluftfön) und mit N<sub>2</sub> gespült. Dann wurde mit 2.3 L getrocknetem 1,4-Dioxan befüllt und zum Entgasen wurde ca. 15 Minuten N<sub>2</sub> durch das Lösungsmittel geleitet. Es wurde im Ölbad auf 98°C erhitzt und 14.0 g (38.7 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3',7'-dimethyloctyloxy)benzol wurden als Feststoff zugesetzt (es wurde mit etwa 10 ml trockenem 1,4-Dioxan nachgespült). Durch den Tropftrichter wurden 11.3 g (100  
15 mmol, 2.6 eq) Kalium-*tert*-butylat, gelöst in 100 ml 1,4-Dioxan, innerhalb von 5 Minuten zu der Reaktionslösung getropft. Die Reaktionsmischung verfärbte sich dabei von farblos über grünlich nach gelb/orange, die Viskosität nahm deutlich zu. Nach beendeter Zugabe wurde noch ca. 5 min bei 98°C gerührt, dann wurden 8.70  
20 g Kalium-*tert*-butylat (77 mmol, 2 eq) in 100 ml trockenem 1,4-Dioxan innerhalb von einer Minute zugesetzt und es wurde noch 2 h bei 96–98°C weitergerührt. Dann wurde die Lösung innerhalb von ca. 2 Stunden auf 50°C abgekühlt. Die Reaktion wurde schließlich mit 15 ml (260 mmol, 1.5 eq bez. auf Base) Essigsäure (verdünnt mit der gleichen Menge Dioxan) versetzt und noch 20 Minuten gerührt. Die Lösung  
25 war nun tief orange. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung langsam auf 2.5 L intensiv gerührtes Wasser geschüttet. Es wurde noch 10 Minuten gerührt, mit 200 ml Methanol versetzt und das ausgefallene Polymer abfiltriert. Es wurde mit 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhielt 10.04 g (34.8 mmol, 90%) rohes Polymer als rote Fasern.  
30 Die Reinigung erfolgte durch Auflösen des Polymers in 1.1 L THF (60°C), Abkühlen auf 40°C und Fällung durch Zutropfen von 1.2 L Methanol. Nach Waschen mit 200

ml Methanol wurde bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Diese Prozedur wurde nochmals mit je 1.0 L THF/1.0 L Methanol wiederholt. Es wurden 6.03 g (20.9 mmol, 54%) von Polymer V7 als dunkel-oranges faserförmiges Polymer erhalten  
 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): (ppm) = 7.7–6.5 (br. m, 4 H;  $\text{H}_{\text{arom}}$ , Olefin-H); 4.5–3.6 (br. m, 5 H;  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OCH}_2$ ); 2.9 (br. s, Bisbenzyl (3,5%)); 2.1–0.6 (br. m, 19H; aliph. H). GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard:  $M_w = 1.2 \times 10^6$  g/mol,  $M_n = 1.1 \times 10^5$  g/mol.

### Teil 3: Herstellung und Charakterisierung von LEDs:

Die Herstellung von LEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Polymerviskosität und optimale Schichtdicke des Polymers im Device) angepaßt werden. Die im nachfolgenden beschriebenen LEDs waren jeweils Einschichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//Polymer//Kathode.

### Allgemeines Verfahren zur Herstellung von hocheffizienten, langlebigen LEDs:

Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hat, werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z.B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol). Zur Trocknung werden sie mit einer  $\text{N}_2$ -Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Beschichtung mit dem Polymer werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Von dem jeweiligen Polymer wird eine Lösung (in der Regel mit einer Konzentration von 4-25 mg/ml in beispielsweise Toluol, Chlorbenzol, Xylol:Cyclohexanon (4:1)) angesetzt und durch Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Je nach Polymer kann es auch vorteilhaft sein, für einige Zeit bei 50 - 70°C zu rühren. Hat sich das Polymer vollständig gelöst, wird es durch einen 5µm oder kleiner Filter filtriert und bei variablen Geschwindigkeiten (400-6000)

mit einem Spin-coater aufgeschleudert. Die Schichtdicken können dadurch im Bereich von ca. 50 und 300nm variiert werden.

Auf die Polymerfilme werden noch Elektroden aufgebracht: Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500).

- 5     Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode (z. B. Ca) als Kathode kontaktiert und die Device-Parameter bestimmt.

- 10     Die mit den beschriebenen Polymeren erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

Polymer Beispiel	Konz. d. Polym. [mg/ml]	Schleuder- geschwindigkeit [U/min]	TBB Gehalt [%]	max. Luminance- Effizienz Cd/A	$\lambda_{\text{max}}^{\text{EL}}$ [nm]	Farbe	U für 100 cd/m <sup>2</sup> [V]	I/Fläche für 100 cd/m <sup>2</sup> [mA/cm <sup>2</sup> ]
[a]								
P1	5	2000	1.4%	3.6	586	gelb-orange	3.2	2.9
P2	5	1800	4.8%	12.8	555	gelb	2.9	0.9
P3	5	2500	1.8%	7.8	565	gelb	3.9	1.4
P4	5	1800	1.0%	3.2	579	gelb-orange	3.2	2.8
P5	5	600	4.7%	2.9	578	gelb-orange	3.4	3.0
P6	5	2000	4.4%	11.8	555	gelb	3.1	0.9
P7	5	1900	4.6%	10.7	544	gelb	3.3	1.1
P8	6	3700	5.0%	9.1	551	gelb	3.1	1.5
P9	5	1000	8.5%	7.3	535	grün-gelb	3.9	2.6
P10	5(Cl-Benzol)	1300	9.5%	4.0	540	gelb-grün	4.6	4.0
P11	5	2000	3.3%	3.1	581	gelb-orange	3.2	1.8
P12	5	800	6.0%	9.7	555	gelb	3.2	1.3
P13	5(Cl-Benzol)	1000	7.0%	3.4	550	gelb	5.2	4.4
P14	5	1400	8.5%	8.6	528	grün-gelb	3.8	1.4
P15	5	2000	5.5%	9.2	560	gelb	3.4	1.3
P16	5	1500	4.0%	8.6	552	gelb	3.2	1.2
P17	5	1000	4.5%	9.0	549	gelb-grün	3.1	1.1
V1	5 [b]	500	7.0%	3.0	587	gelb-orange	4.3	4.4
V2	5	1000	12.3%	4.6	517	grün	5.1	4.6
V3	5	3000	7.0%	3.1	581	gelb-orange	4.5	5.0
V4	5	900	12.0%	4.0	547	gelb	5.6	5.6
V5	5	2000	3.5%	1.2	591	orange	3.4	5.1
V6	8	2200	12.5%	5.9	519	grün	4.4	3.8
V7	6 [b]	1100	3.5%	1.2	591	orange	3.5	5.3

[a] Devicegröße: 16 mm<sup>2</sup>; Schichtdicke: 80 nm, Lösungen in Toluol

[b] 100 nm Schichtdicke

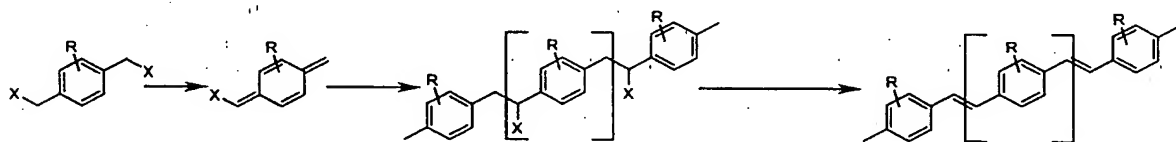


Die erfindungsgemäßen Polymere weisen einen strukturellen Unterschied bezüglich bestimmter Defektstrukturen gegenüber allen bisher bekannten via

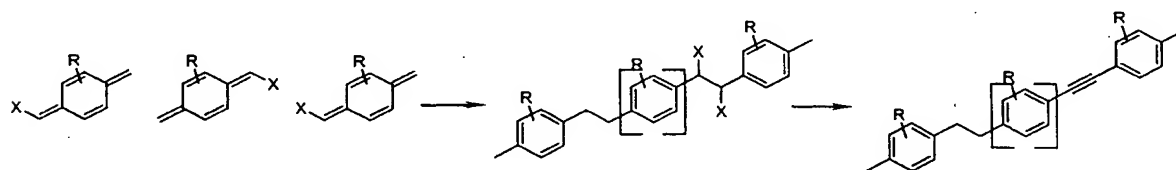
Dehydrohalogenierung hergestellten PPVs auf, der im folgenden näher erläutert werden soll, ohne die Erfindung darauf einzuschränken, noch die Erfindung vom

5 Wahrheitsgehalt des erläuterten Modells abhängig zu machen. Dieser strukturelle Unterschied kann mit dem Erhalten der gewünschten Eigenschaften (lange aktive Lebensdauer der entsprechenden LEDs; niedriger Spannungsanstieg) modellhaft in Korrelation gesetzt werden.

Bei der Dehydrohalogenierungspolymerisation läuft - dem geschilderten Modell  
10 zufolge - folgendes ab: Das stabile, eingesetzte Prämonomer (im bisherigen Text nur Monomer genannt) spaltet unter Einwirkung einer starken Base zunächst einmal HX ab, wodurch das eigentliche Monomer (Chinodimethan) entsteht. Dieses reaktive Intermediat polymerisiert nun sehr schnell (vermutlich anionisch initiiert) zum Präpolymeren, welches durch weitere baseninduzierte HX-Eliminierung zum  
15 eigentlichen PPV umgewandelt wird (vgl. nf. Schema).



Solange hier immer eine einheitliche Kopf-Schwanz-Polymerisation stattfindet, führt dies zu einem defektfreien PPV. Sobald sich hier allerdings einmal ein Monomer quasi verkehrt herum einordnet (d.h. Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Polymerisation) führt dies zum Auftreten von Dreifach- und Einfachbindungen bzw.  
20 zu einem Tolan-Bisbenzyl-Defekt (TBB); vgl. nf. Schema.

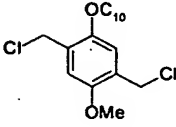
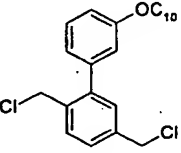
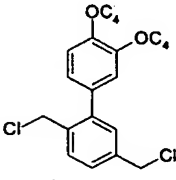
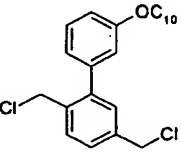
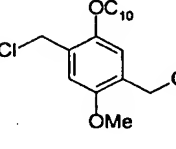
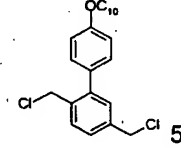
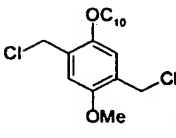
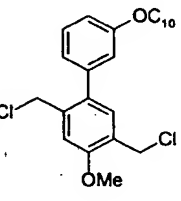
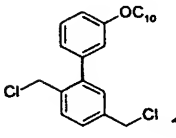
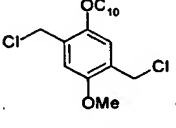
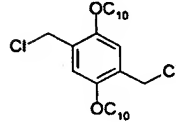
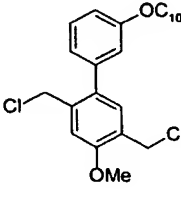
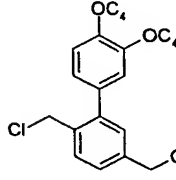
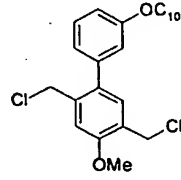


Diese Defekte sind auch analytisch im NMR der entsprechenden Polymere nachzuweisen. Die Bisbenzyleinheit gibt ein breites Signal im Bereich von 2.6 bis  
25 3.0 ppm ( $^1\text{H}$  NMR;  $\text{CDCl}_3$ ; ca. 300 K). Aus der Integration dieses Signals und dem Vergleich mit anderen Hauptsignalen kann man Aussagen über den Gehalt an

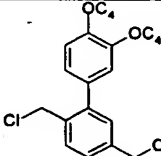
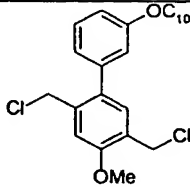
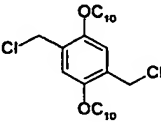
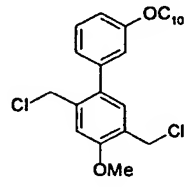
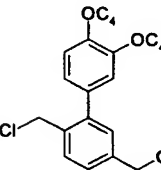
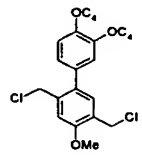
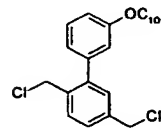
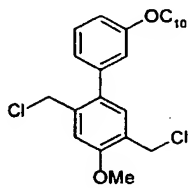
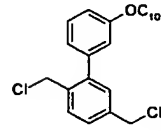
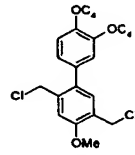
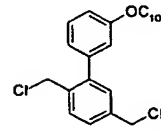
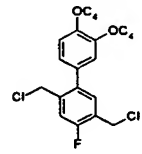
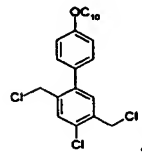
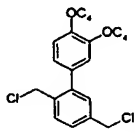
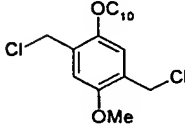
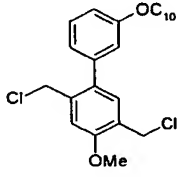
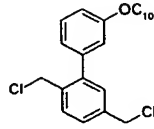
fehlerhaften Bindungen machen. Aus einer Anzahl von Experimenten (vgl. Abb. 1 und 2 und Vergleichsexperimente V1-V7) ist nun folgendes bekannt: 2,5-Dialkoxy-PPVs weisen i. d. R. einen TBB-Gehalt im Bereich von 3-5% auf (TBB-Gehalt: Gehalt an Einfach+Dreifachbindungen bezogen auf die Gesamtanzahl an "Vinylischen Bindungen"). Copolymere welche Dialkoxy-PPV-einheiten und arylsubstituierte-PPV-einheiten enthalten, weisen einen höheren TBB-Anteil auf, der vom Monomerenverhältnis abhängt. Homopolymere, welche 2-arylsubstituierte PPVs darstellen, haben einen TBB-Gehalt von über 12%. Ein überraschend gefundenes Merkmal der erfindungsgemäßen Polymere ist, daß der TBB-Gehalt deutlich niedriger liegt als derjenige von Vergleichspolymeren, die keinen weiteren Substituenten in 5 oder 6-Position, d. h. zusätzlich zum Arylsubstituenten am Phenylring tragen: So weist beispielsweise ein 50/50 Copolymer aus Dialkoxy-PPV-monomeren und 5-Methoxy-2-aryl-PPV-monomeren einen TBB-Gehalt von ca. 1.5% auf (im Vgl. zu ca. 6-8% des entsprechenden Polymers ohne die Methoxysubstitution) (vgl. Bsp. P1). Analog weist ein 50/50 Copolymer zwischen Aryl-PPV-monomeren und 5-Methoxy-2-aryl-PPV-monomeren einen TBB-Gehalt von ca. 5-6% auf (im Vgl. zu ca. 12% des entsprechenden Polymers ohne die Methoxysubstitution) (vgl. Bsp. P2).

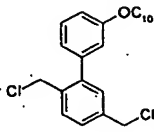
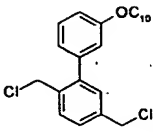
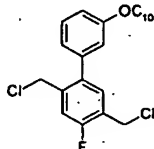
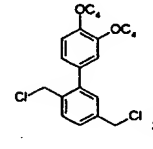
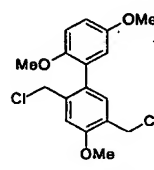
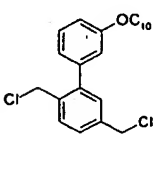
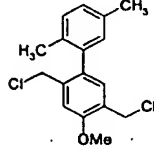
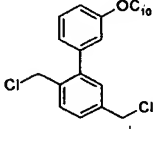
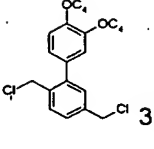
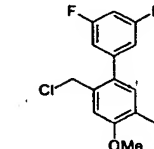
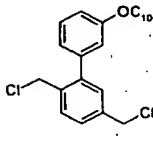
Dieser niedrigere TBB-Gehalt führt nun (vgl. nachfolgende Tabelle) überraschend zu einer deutlichen Erniedrigung des Spannungsanstiegs (jeweils bezogen auf vergleichbare Polymere) und auch zu höheren aktiven Lebensdauern. Somit kann die hier beschriebene strukturelle Eigenart der erfindungsgemäßen Polymeren retrospektiv als wissenschaftlicher Hintergrund für die überraschend gefundenen wünschenswerten Eigenschaften gesehen werden.

Tabelle 2

Polymer	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]	TBB [%]	T <sub>1/2</sub> [h] <sup>[a]</sup>	dU/dt <sup>[a]</sup> [mV/h]
V1	 50%	 50%		7%	90	120
V2	 50%	 50%		12.3 %	1	1500
V3	 50%	 50%		7%	80	120
V4				12%	1.5	1000
V5	 82%	 18%		3.5%	80	45
V6	 100%			12.5 %	1	1500
V7	 100%			3.5%	100	40
P1	 50%	 50%		1.4%	280	10
P2	 50%	 50%		4.8%	200	15

80

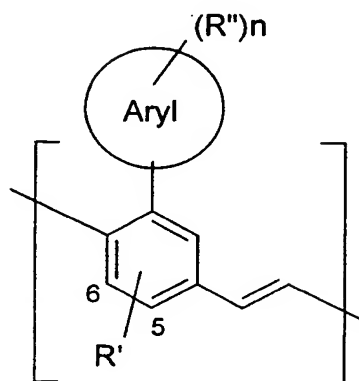
P3	 25%	 75%	1.8%	300	5	
P4	 25 %	 75%	1.0%	800	2	
P5			4.7%	750	4	
P6	 50%	 50%	4.4%	1250	1.5	
P7	 50%	 50%	4.6%	560	4	
P8	 50%	 50%	5.0%	1100	1.2	
P9	 50%	 50%	8.5%	130	30	
P10	 40%	 60%	9.5%	55	110	
P11	 50%	 30%	 20%	3.3%	2600	<1
P12			6.0%	550	5	

<b>P13</b>	 50%	 50%	7.0%	110	35	
<b>P14</b>	 50%	 50%	8.5%	180	20	
<b>P15</b>	 50%	 50%	5.5%	100	50	
<b>P16</b>	 40%	 30%	 30%	4.0%	280	8
<b>P17</b>	 50%	 50%	4.5%	145	17	

**Tabelle**[a] jeweils bei einer Leuchtstärke von 1000 Cd/m<sup>2</sup>.C<sub>10</sub> = 3,7-DimethyloctylC<sub>4</sub> = 2-Methylpropyl

## Patentansprüche:

1. Poly(arylenvinylen), enthaltend mindestens 20 % Wiederholeinheiten der Formel (I),



(I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Aryl : ist eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen;

R' : ist ein Substituent, der sich entweder in der markierten Phenylenposition 5 oder 6 befindet und ist CN, F, Cl, N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, in welcher ein oder mehrere H-Atome auch durch F ersetzt sein können;

R'' : ist, gleich oder verschieden, CN, F, Cl oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>-, -(NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>, oder -CONR<sup>4</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

A<sup>-</sup> : ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

n : 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;

5 2. Poly(arylenvinylen) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 10 000 Wiederholeinheiten aufweist.

3. Poly(arylenvinylen) gemäß Anspruch 1 und/oder 2, bestehend im wesentlichen aus Wiederholeinheiten der Formel (I).

10 4. Poly(arylenvinylen) gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist.

5. Poly(arylenvinylen) gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens zwei verschiedene Wiederholeinheiten der Formel (I) enthält.

15 6. Poly(arylenvinylen) gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es neben einer oder mehreren Wiederholeinheiten der Formel (I) eine oder mehrere weitere Poly(arylenvinylen)-Wiederholeinheiten enthält.

20 7. Poly(arylenvinylene) gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere 2,5-Dialkoxy-1,4-phenylvinyl-Wiederholeinheiten enthalten.

8. Poly(arylenvinylen) gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen  
25 haben:

Aryl ist Phenyl, 1- bzw. 2-Naphthyl, 1-, 2- bzw. 9-Anthracenyl, 2-, 3- bzw. 4-Pyridinyl, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 3- bzw. 4-Pyridazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolin, 2- bzw. 3-Thiophenyl, 2- bzw. 3-Pyrrolyl, 2- bzw. 3-Furanyl und 2-(1,3,4-Oxadiazol)yl;

30

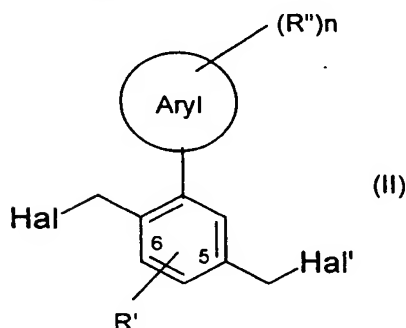
- R' ist gleich oder verschieden, CN, F, Cl, CF<sub>3</sub> oder eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen;
- R'' ist gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen;
- 5 n ist 0, 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2.

9. Poly(arylenvinyl)en gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Aryl in der Formel (I) die Bedeutung Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl oder 9-Anthracenyl, hat.

10. Poly(arylenvinyl)en gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der Wiederholeinheit der Formel (I) der Arylsubstituent folgendes Substitutionsmuster aufweist:

2-, 3- bzw. 4-Alkyl(oxy)phenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- bzw. 3,5-Dialkyl(oxy)phenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5, 2,4,6- bzw. 3,4,5-Trialkyl(oxy)phenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Alkyl(oxy)-1-naphthyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Alkyl(oxy)-2-naphthyl und 10-Alkyl(oxy)-9-anthracenyl.

11. Verfahren zur Herstellung eines Poly(arylenvinylens) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Monomere, die ein oder mehrere polymerisierbare Biaryle der Formel (II) enthalten,





wobei Hal, Hal' gleich oder verschieden Cl, Br oder I ist, und die übrigen Symbole und Indizes die in der Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, via baseninduzierter Dehydrohalogenierung polymerisiert.

12. Verwendung eines Poly(arylenvinylens) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Elektrolumineszenzmaterial.

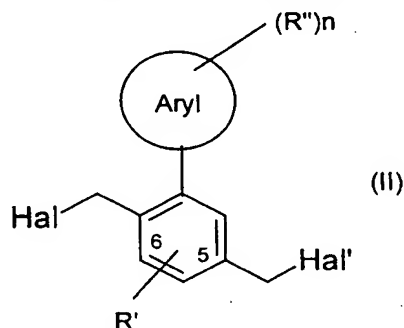
13. Elektrolumineszenzmaterial, enthaltend ein oder mehrere Poly(arylenvinylene) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

14. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolumineszenzmaterials gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Poly(arylenvinylene), enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (I), als Film auf ein Substrat aufbringt, das gegebenenfalls weitere Schichten enthält.

15. Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine oder mehrere aktive Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Poly(arylenvinylene) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 enthält.

16. Poly(arylenvinyl)en gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der TBB-Defektstrukturen kleiner 10 % ist.

17. Polymerisierbare Biaryl-derivate der Formel (II),

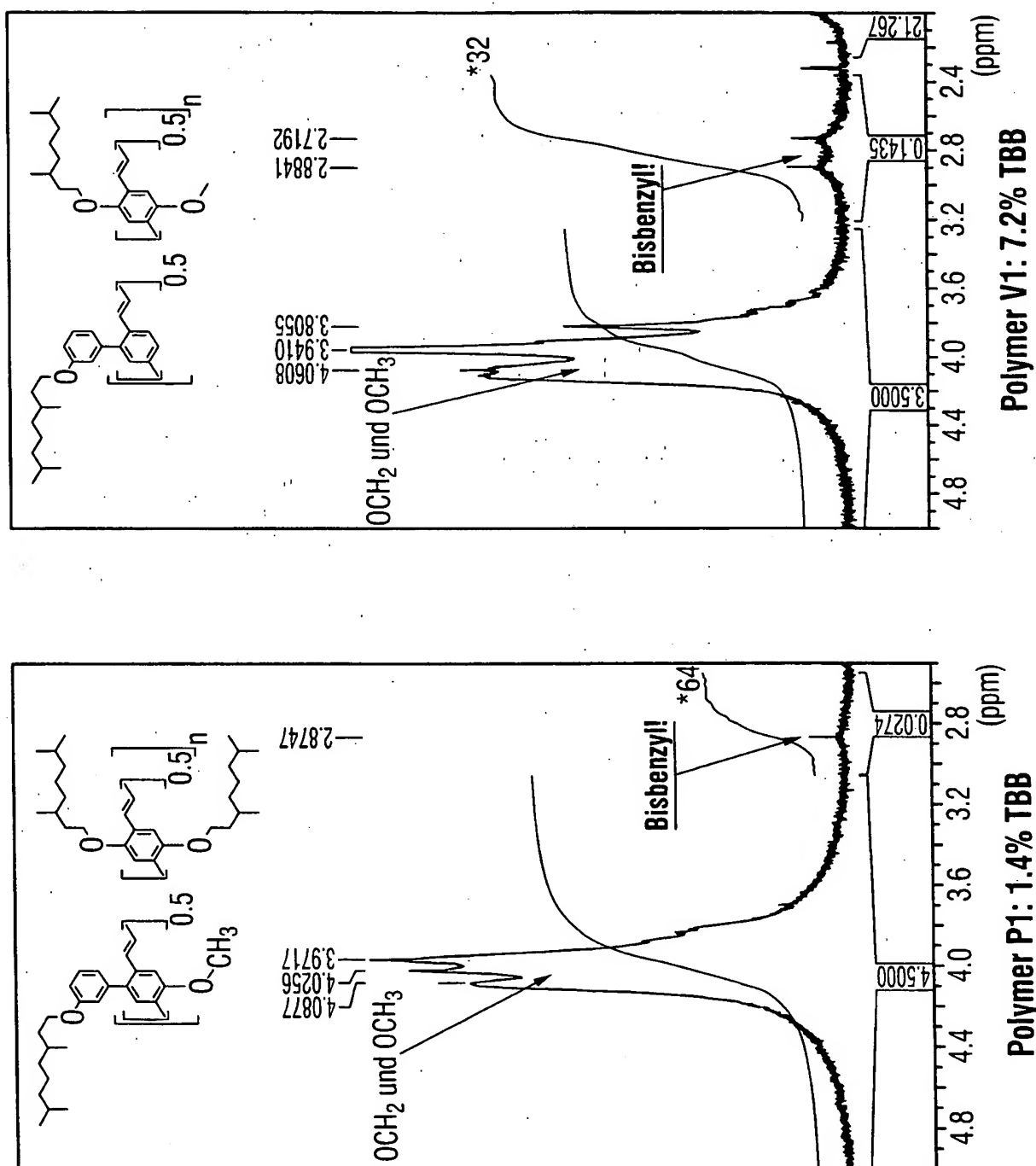


wobei Hal, Hal' gleich oder verschieden Cl, Br oder I ist, und die übrigen Symbole

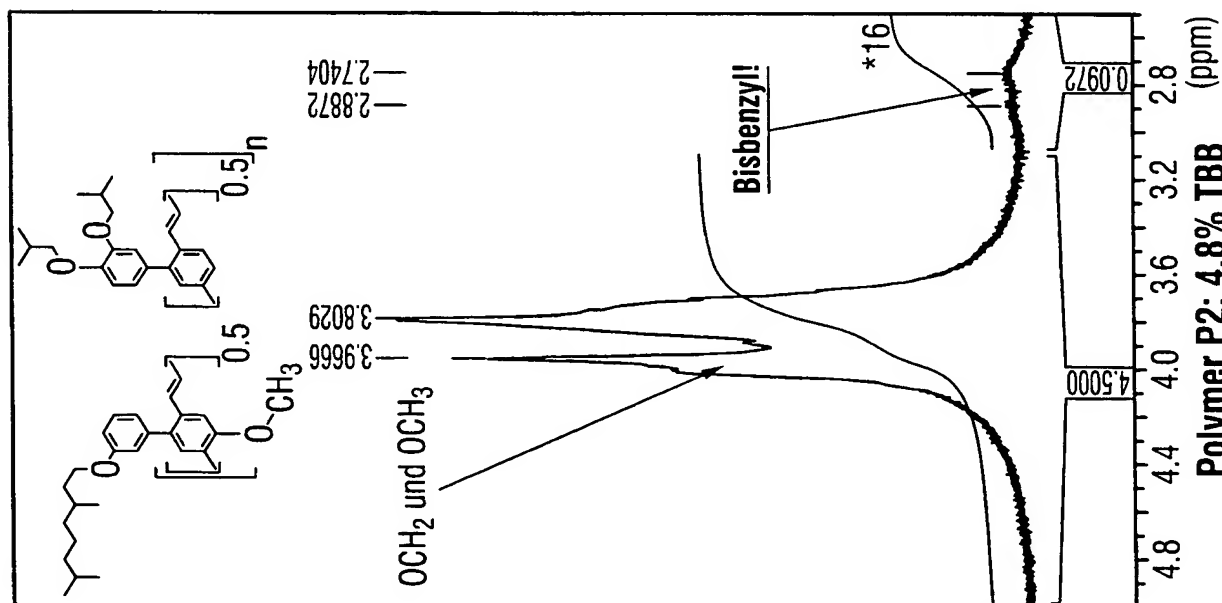
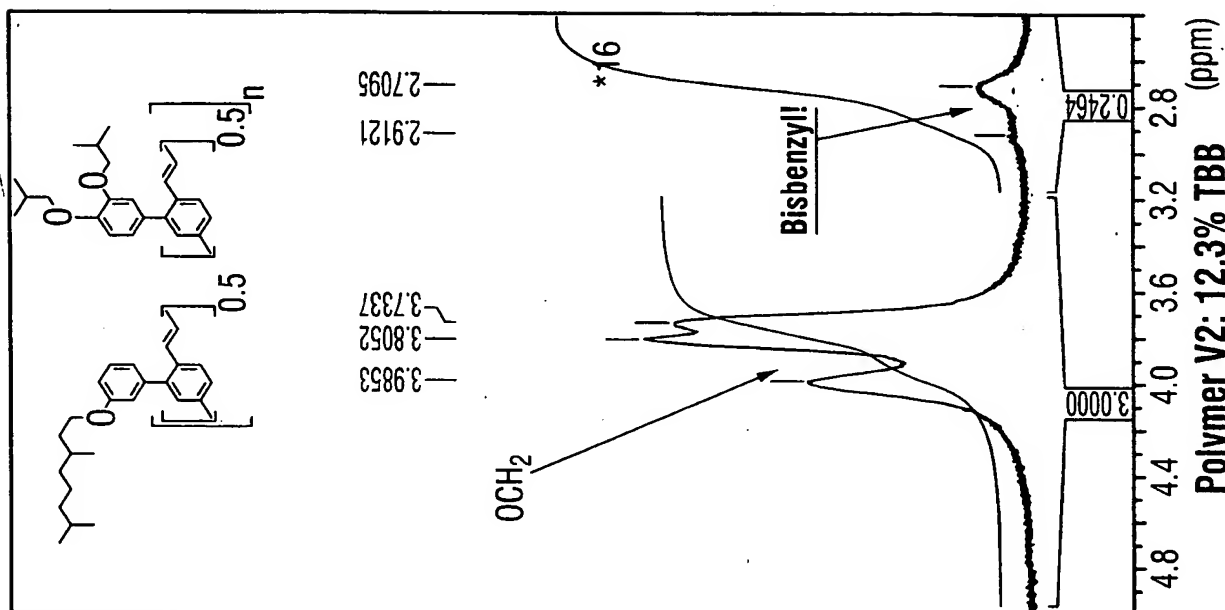
und Indizes die in der Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben; mit Ausnahme von 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl und 2,5-Bis(chlormethyl)-4-methoxy-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl.

- 5        18.    Polymerisierbare Biarylderivate gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Substituent R' eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt Methoxy, bedeutet.
- 10       19.    Verfahren zur Herstellung von polymerisierbaren Biarylderivaten gemäß Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine C-C-Kupplungsreaktion in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der Palladium enthält.
- 15       20.    Verwendung eines Poly(arylenvinylens) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als organischer Halbleiter, dadurch gekennzeichnet, daß das Poly(arylenvinylens) als Lösung in einem organischen Lösungsmittel verarbeitet wird.

1 / 2



2 / 2



**Fig. 2:** Ausschnitte aus <sup>1</sup>H NMR Spektren (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K) von Polymer P2 und V2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06722

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C09K11/06 H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 98 27136 A (HOECHST RES & TECH GMBH & CO) 25 June 1998 see claims 1-15	1-20
P, X	WO 98 25874 A (KRAUSE JOCHEN ; KREUDER WILLI (DE); BECKER HEINRICH (DE); HOECHST R) 18 June 1998 see claims 1-11	1-20
A	US 5 558 904 A (HSIEH BING R. ET AL) 24 September 1996 see the whole document	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 1999

Date of mailing of the international search report

17/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Shade, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06722

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	<p>CHUNG S -J ET AL: "IMPROVED-EFFICIENCY LIGHT-EMITTING DIODES PREPARED FROM ORGANIC- SOLUBLE PPV DERIVATIVES WITH PHENYLANTHRACENE AND BRANCHED ALKOXY PENDENTS"</p> <p>ADVANCED MATERIALS, vol. 10, no. 9, 18 June 1998, pages 684-688, XP000774673 see page 685, column 1</p>	1-20
P, X	<p>US 5 817 430 A (HSIEH BING R) 6 October 1998 see the whole document</p>	1-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06722

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9827136 - A	25-06-1998	DE 19652261 A	18-06-1998
WO 9825874 A	18-06-1998	DE 19651439 A	18-06-1998
US 5558904 A	24-09-1996	NONE	
US 5817430 A	06-10-1998	NONE	

## PCT/EP 98/06722

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

P,X	WO 98 27136 A (HOECHST RES & TECH GMBH & CO) 25. Juni 1998 siehe Ansprüche 1-15 ---	1-20
P,X	WO 98 25874 A (KRAUSE JOCHEN ;KREUDER WILLI (DE); BECKER HEINRICH (DE); HOECHST R) 18. Juni 1998 siehe Ansprüche 1-11 ---	1-20
A	US 5 558 904 A (HSIEH BING R ET AL) 24. September 1996 siehe das ganze Dokument	1-20

— / —

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

**X** Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Februar 1999

**T\*** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

**"X" Veröfentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröfentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden**

„Y“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

**"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist**

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Shade, M



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	CHUNG S -J ET AL: "IMPROVED-EFFICIENCY LIGHT-EMITTING DIODES PREPARED FROM ORGANIC- SOLUBLE PPV DERIVATIVES WITH PHENYLANTHRACENE AND BRANCHED ALKOXY PENDENTS" ADVANCED MATERIALS, Bd. 10, Nr. 9, 18. Juni 1998, Seiten 684-688, XP000774673 siehe Seite 685, Spalte 1 -----	1-20.
P,X	US 5 817 430 A (HSIEH BING R) 6. Oktober 1998 siehe das ganze Dokument -----	1-20

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06722

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9827136 A	25-06-1998	DE 19652261 A	18-06-1998
WO 9825874 A	18-06-1998	DE 19651439 A	18-06-1998
US 5558904 A	24-09-1996	KEINE	
US 5817430 A	06-10-1998	KEINE	